

ZU SYNTHESE, CHEMIE UND STRUKTUR
UNGESÄTTIGTER LITHIUMORGANISCHER
VERBINDUNGEN

Diss. Erlangen
1983

von

WOLFGANG NEUGEBAUER

aus

Wilhermsdorf/Mittelfranken

1983 № 247



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ZU SYNTHESE, CHEMIE UND STRUKTUR UNGESÄTTIGTER LITHIUMORGANISCHER VERBINDUNGEN

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

WOLFGANG NEUGEBAUER

aus

Wilhermsdorf/Mittelfranken

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 22. 06. 1983

Vorsitzender der

Promotionskommission:

Professor Dr. K. Jacobs

Erstberichterstatte:

Professor Dr. P. v. R. Schleyer

Zweitberichterstatte:

Professor Dr. H. J. Bestmann

Meinen Eltern und Sylvia in Dankbarkeit gewidmet



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom März 1979 bis Februar 1983 am Institut für Organische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. P.v.R. Schleyer danke ich herzlich für die mir stets gewährte Unterstützung. Sein großes Interesse an dieser Arbeit, seine zahlreichen Anregungen und seine Kritik waren für mich außerordentlich wertvoll.

Meinen Kollegen bin ich für das freundschaftliche Arbeitsklima dankbar.

Mein Dank gilt ferner allen Angehörigen der Institute für Organische und für Anorganische Chemie, die mir durch die Anfertigung von Spektren, Elementaranalysen und Photographien behilflich waren. Besonders danke ich Herrn Dr. E. Wilhelm für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren und den Herren Dr. A.J. Kos sowie Dr. T. Clark für die Erlaubnis, Teile ihrer MNDO-Ergebnisse zu verwenden.

Den Herren Dr. U. Schubert (Technische Universität München), Prof. Dr. E. Weiß (Universität Hamburg), Dr. J.J. Stezowski (Universität Stuttgart) und Prof. H. Dietrich (Max-Planck-Institut Berlin) bin ich für die bereitwillige Durchführung von Röntgenstrukturanalysen zu Dank verpflichtet.

Nicht zuletzt waren im Rahmen ihres Mitarbeiterpraktikums und durch Literaturpräparate zahlreiche Studenten an diesem Projekt beteiligt, denen an dieser Stelle herzlich gedankt wird.



INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
1. Themenstellung	1
2. Koordination des Metallatoms in lithium- organischen Verbindungen	3
3. Untersuchte Systeme	13
a) Allyllithium	13
b) Perlithiiertes Pentadiin	16
c) Dilithiobutadiensysteme und polylithiierte Aromaten	19
d) Lithiierte Butatriene	21
B. <u>Untersuchung der interessierenden Systeme</u>	22
1. ¹³ C-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Allyllithium-[1-D] und Allenyllithium	22
2. Lithiierung von 2,2,8,8-Tetramethyl-3,6-nonadiin	31
a) Herstellung der Ausgangsverbindung	31
b) Monolithioverbindung: Herstellung, Eigenschaften, Derivatisierung	32
c) Dilithioverbindung: Herstellung, Eigenschaften, Derivatisierung	42
d) Röntgenstrukturanalyse von 5,5-Dilithio- -2,2,8,8-tetramethyl-3,6-nonadiin-monoetherat	43
3. Regiospezifische Dilithiierung von Biphenyl	50
a) Metallierung von Biphenyl	51
b) Metallierung von Phenanthren	57
c) Metallierung von 2-Lithiobiphenyl	57

d) MNDO-Berechnungen (durchgeführt von Dr. A.J. Kos)	59
e) Diskussion	59
f) Röntgenstrukturanalyse von 2,2'-Bis[(tetra- methylethyldiamin)lithium]biphenyl	63
4. Polyolithierung anderer aromatischer Systeme	66
a) Naphthalin	66
α) Umsetzung von Naphthalin mit n-Butyllithium	66
β) Umsetzung von 1-Lithionaphthalin mit n-Butyllithium	68
b) Anthracen	74
α) Umsetzung von Anthracen mit n-Butyllithium .	74
β) Umsetzung von 9-Lithioanthracen mit n-Butyllithium	76
c) Inden, Fluoren, 1-Methylnaphthalin	83
d) Diskussion	85
5. Herstellung und Umsetzung lithierter Butatriene .	90
a) Addition von Lithium an 2,2,7,7-Tetramethyl- -3,5-octadiin	90
b) Röntgenstrukturanalyse von 3,6-Di(lithio-THF)- -2,2,7,7-tetramethyl-3,4,5-octatrien	98
c) Reduktive Silylierung von 2,2,7,7-Tetramethyl- -3,5-octadiin	103
d) Addition von Lithium an 3,6-Bis(trimethyl- silyl)-2,2,7,7-tetramethyl-3,4,5-octatrien . .	104
C. <u>Schlußfolgerungen und Ausblick</u>	106
D. <u>Experimenteller Teil</u>	112
1. Allgemeines	112
2. Synthese von Allyllithium-[1-D] und Allenyllithium	113

3. 2,2,8,8-Tetramethyl-3,6-nonadiin: Synthese, Lithiierung, Derivatisierung	116
4. Regiospezifische Dilithiierung von Biphenyl	123
5. Polyolithiierung anderer aromatischer Systeme	130
a) Naphthalin	130
b) Anthracen	133
c) Inden, Fluoren, 1-Methylnaphthalin	138
6. Herstellung und Umsetzung lithierter Butatriene	141
a) Addition von Lithium an 2,2,7,7-Tetramethyl- -3,5-octadiin	141
b) Reduktive Silylierung von 2,2,7,7-Tetra- methyl-3,5-octadiin	143
c) Addition von Lithium an 3,6-Bis(trimethyl- silyl)-2,2,7,7-tetramethyl-3,4,5-octatrien	144
E. <u>Zusammenfassung</u>	145
F. <u>Literaturverzeichnis</u>	148
G. <u>Quellenverzeichnis</u>	160
H. <u>Anhang</u>	161

A. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

1. THEMENSTELLUNG

Seit ihrer Entdeckung durch Schlenk und Holtz¹⁾ im Jahre 1917 haben lithiumorganische Verbindungen wegen ihrer vielseitigen Verwendbarkeit schnell zunehmende Beachtung gefunden²⁾. Trotz der intensiven Bearbeitung ist jedoch über die Strukturen und Energien solcher Verbindungen noch recht wenig bekannt. Zwar wurden bis Mai 1981 170 Röntgenstrukturanalysen von Lithiumverbindungen veröffentlicht, von denen bei großzügiger Auffassung 34 organischer Natur sind³⁾ (Amide und Silide wurden hierbei nicht mitgezählt), doch sind in diesen Fällen meist Donorsolvensmoleküle zusätzlich an das Lithiumatom koordiniert. Meist ist man auf die Interpretation von Spektren angewiesen; ^{13}C -, ^1H - und ^6Li - bzw. ^7Li -NMR-Spektroskopie sind hier neben IR-, Raman- und UV-Spektren besonders wertvoll (die neueren Arbeiten sind in Lit. 2k zu finden). Elektronenaffinitäten (z.B. von $\text{CH}_3\cdot$ ⁴⁾) und Ionisationspotentiale (z.B. von CLi_3 ⁵⁾) wurden experimentell bestimmt. Daneben wurde eine Vielzahl von MO-Berechnungen an lithiumorganischen Verbindungen durchgeführt, die einen kovalenten Beitrag zur Li-C-Bindung ergaben (siehe ebenfalls Lit. 2k); im Gegensatz dazu berechnete Streitwieser, daß monomeres Methyllithium praktisch vollständig ionisch aufgebaut sein soll⁶⁾; die Geometrie des Tetrameren läßt sich ebenfalls allein durch elektrostatische Wechselwirkungen erklären⁷⁾, was natürlich die gegensätzliche Möglichkeit eines kovalenten Baus nicht ausschließt. Akzep-

tiert man die Möglichkeit kovalenter Teilbindungen, so sind wegen des guten Donorvermögens der Kohlenstoff-Lithium- σ -Bindung und des guten π -Acceptorvermögens der Lithiumatome (unbesetzte p-Orbitale passender Energie und Größe) ungewöhnliche Strukturen zu erwarten. Die bisherigen experimentellen Ergebnisse bestätigen in diesen Fällen die Voraussetzungen der Theorie.

Ziel dieser Arbeit war es, die Wechselwirkung von C-Li-Einheiten mit C-C-Mehrfachbindungen zu untersuchen. Hierbei waren beide möglichen Fälle von Interesse, nämlich entweder Konjugation einer π -Bindung mit einem carbanionischen Elektronenpaar, mit Delokalisierung der negativen Ladung und Postulierung einer in 1,3-Stellung von Lithium überbrückten Struktur, oder bei weiterer Entfernung des π -Systems intramolekulare Solvatisierung. Als Mittel zur Strukturaufklärung standen vor allem NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse zur Verfügung; daneben konnten auch aus der Weiterlithiierung monolithiierter Verbindungen wichtige Schlussfolgerungen gezogen werden. Da ungesättigte lithiumorganische Verbindungen in der Regel in reinen Kohlenwasserstoffen unlöslich, in Donorsolventien (Ether, tertiäre Amine) jedoch löslich sind, mußte die Beeinflussung der Struktur durch das Solvens immer beachtet werden. Der Unterschied liegt darin, daß in reiner Phase oder in der Lösung in Alkanen lithiumorganische Verbindungen stets autokomplexiert sind unter Ausbildung polymerer oder oligomerer Strukturen, in Donorsolventien jedoch kleinere Struktureinheiten vorliegen, bei

denen ein Teil der Autokomplexierung durch Solvatisierung ersetzt ist, die ursprünglichen Bindungsverhältnisse jedoch noch erkennbar bleiben. Der folgende Abschnitt gibt einen kleinen Abriß über die Zusammenhänge.

2. KOORDINATION DES METALLATOMS IN LITHIUMORGANISCHEN VERBINDUNGEN

Obwohl eine lithiumorganische Verbindung durchwegs als "RLi" formuliert wird, entspricht diese Schreibweise höchstens in den allerseltensten Fällen der Wirklichkeit. Monomere, unsolvatisierte Alkylolithiumverbindungen sind durch die Reaktion von Alkylradikalen mit Lithiumatomen in einer Argonmatrix bei 15 K hergestellt worden, und die Analyse ihrer IR-Spektren zeigt eine geringe Kraftkonstante der H-C-Li-Beugeschwingung, was auf einen beträchtlichen Anteil von ionischem Charakter der C-Li-Bindung hinweist^{8,9)}; angesichts des hohen Elektro-negativitätsunterschieds ist dies nicht verwunderlich. Ein Vergleich der isodesmischen Reaktionen von RH mit $\text{CH}_3^\ominus$ bzw. CH_3Li zu $\text{R}^\ominus$ bzw. monomerem RLi mit Hilfe von ab initio-MO-Berechnungen zeigt abgesehen von Ausnahmefällen eine enge Korrelation; die Wechselwirkung von $\text{R}^\ominus$ mit $\text{Li}^\oplus$ führte zu Reaktionsenergien, die nur das 0.71-fache derjenigen der Anionen betragen¹⁰⁾. Eine derartige Stabilisierung läßt sich eventuell durch Wechselwirkung von Punktladungen erklären (siehe auch Lit. 6); viele physikalische Eigenschaften einfacher lithiumorganischer Verbindungen sind jedoch unvereinbar mit hochionischen Strukturen. So ist n-Butyllithium

z. B. mit Kohlenwasserstoffen unbegrenzt mischbar; hier müssen andere Bindungsverhältnisse vorliegen.

Schon in Abwesenheit von Elektronendonoren sind die Strukturen relativ kompliziert. Das Lithium in solchen Verbindungen ist koordinativ ungesättigt (Lewissäure-Charakter), während der organische Rest sich wie eine typische Lewisbase verhält. Dies bewirkt die Ausbildung von Mehrzentrenbindungen in Oligomeren. Durch Messung kolligativer Eigenschaften, vor allem kryoskopisch, zeigte sich, daß Alkylolithiumverbindungen Hexamere bilden, im Falle von sterischer Hinderung auch Tetramere oder sogar Dimere²⁾. Die Röntgenstrukturanalyse von Methyllithium¹¹⁾ (siehe Abb. 1) zeigte, daß Tetramere vorliegen, ebenso bei Ethyllithium¹²⁾, das in Lösung jedoch hexamer ist^{2c)}. Sogar in der Gasphase sind tetramere und hexamere Einheiten vorhanden, was durch Massenspektroskopie bewiesen wurde^{2c)}. In jüngerer Zeit führte Dietrich^{12b)} eine sehr sorgfältige Tieftemperatur-Röntgenuntersuchung an $(C_2H_5Li)_4$ durch. Er konnte dabei die Li_3C -Bindungen durch entsprechende Maxima der Restelektronendichte unmittelbar beobachten und damit erstmals Vierzentrenbindungen mittels Beugungsmethoden nachweisen. In einer neueren Arbeit wurde an Propyllithium- $[1-^{13}C-1-^6Li]$ in Cyclopentan mit Hilfe von ^{13}C - und 6Li -NMR-spektroskopischen Untersuchungen nachgewiesen, daß dort außer dem Hexameren auch Octa- und Nonamere in einem dynamischen Gleichgewicht vorliegen. Ein schneller Austausch des Lithiums, der durch Zusammenstoß zweier Aggregate hervorgerufen wird, kann durch Ausmittelung der ^{13}C - 6Li -Kopplung und der chemischen Ver-

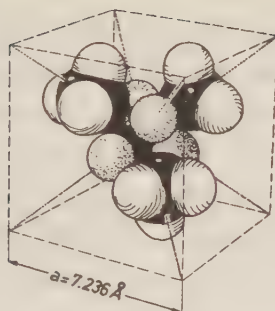


Abb. 1 Kalottenmodell des Methyllithium-Tetramers¹¹⁾. Hier bilden die Lithiumatome einen Tetraeder, über dessen Flächen zentrisch die CH_3 -Gruppen sitzen (gestaffelte Anordnung der Wasserstoff- und Lithiumatome; siehe jedoch Lit. 17, wo für die ekliptische Form eine Stabilisierung um $70.5 \frac{\text{kJ}}{\text{Mol}}$ berechnet wurde.)

schiebungen beobachtet werden¹³⁾. Gelegentlich läßt sich sogar eine ^{13}C - ^7Li -Kopplung beobachten¹⁴⁾, was deutlich einen kovalenten Charakter der C-Li-Bindung beweist; auch INDO-MO-Berechnungen ergeben beträchtliche Kopplungskonstanten und Kovalenz¹⁵⁾. Diese Oligomere weisen nach außen hin noch einen gewissen koordinativ ungesättigten Charakter auf; so besteht ein Hexameres z. B. aus einem etwas verzerrten Li_6 -Oktaeder (ohne direkte Bindung zwischen den Lithiumatomen), wobei sechs Flächen von den organischen Resten besetzt sind. Auf diese Weise sind noch zwei gegenüberliegende Flächen frei, an die sich ein schwacher Ligand mit passender Geometrie, wie

etwa Benzol im Cyclohexyllithium-Hexameren, koordinieren kann¹⁶⁾. Ein stärkerer Ligand würde ein Hexameres zunächst in ein peripher solvatisiertes Tetrameres überführen; so ist n-Butyllithium in Kohlenwasserstoffen hexamer, in Diethylether dagegen tetramer^{2c)}. Die weitere Aufspaltung in ein Dimeres ist energetisch sehr ungünstig; so bleibt die Struktur des Methylolithiums bei Zugabe von TMEDA erhalten, abgesehen davon, daß unter Verknüpfung der Tetraeder untereinander durch TMEDA an jedes Lithiumatom ein Stickstoff koordiniert¹⁸⁾. Methylbrücken sind also stärker als die Komplexierung des Lithiums durch ein tertiäres Amin. n-Butyllithium bildet mit TMEDA z. B. einen 1:1-Komplex, der bei hohen Konzentrationen dimer, bei niedrigen jedoch monomer sein soll¹⁹⁾. Offenbar ist eine Dreierkoordination am Lithium energetisch noch recht günstig. Dimere 1:1-TMEDA-LiR-Komplexe sind durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen für Bicyclo[1.1.0]butan-1-yl-lithium²⁰⁾ und Phenyllithium²¹⁾ (siehe Abb. 2). Im letzten Fall liegt im Kristallverband ein Dimeres, in benzolischer Lösung dagegen ein Monomeres vor.

Betrachtet man als nächstes einen dreizähligen Liganden, so kann bei optimaler Solvatisierung das Lithium nur noch mit einer Koordinationsstelle am organischen Rest haften. Informativ sind die Röntgenstrukturanalysen von [Dilithio(pentamethyldiethylentriamin)]ferrocen²²⁾ (siehe Abb. 3) und Bis[(pentamethyldiethylentriamin)lithium]bibenzyl²³⁾ (siehe Abb. 4). Im ersten Fall liegen zwei Arten von Lithium vor, das eine unsolvatisiert zweifach überbrückend (Koordinationszahl 3), das andere monohapto und dreifach solvatisiert (Koord.-

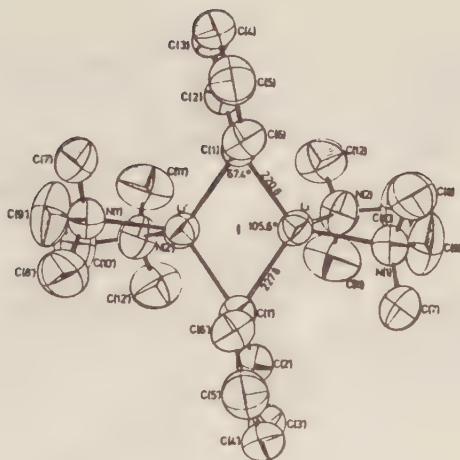


Abb. 2 Kristallstruktur von Phenyl[(tetramethylethylendi-
amin)lithium]²¹⁾

zahl 4). Im zweiten Fall ist die Tendenz des carbanionischen Restes, vom Lithium überbrückt zu werden (siehe nächste Seite) so groß, daß er nicht streng monohapto gebunden ist; dafür ist die Koordination mit dem Stickstoff im Vergleich zu den Verhältnissen beim TMEDA-Komplex etwas verringert (größerer Li-N-Abstand).

Die Koordinationszahl 4, in einem Fall auch 6, liegt auch in anorganischen Verbindungen des Lithiums vor. In $\text{LiCl} \cdot \text{Pyridin}$, $\text{LiCl} \cdot 2\text{Pyridin} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiCl} \cdot \text{Dioxan}$ ist das Lithium tetraedrisch umgeben, im $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sogar oktaedrisch²⁴⁾. Die Wechsel-

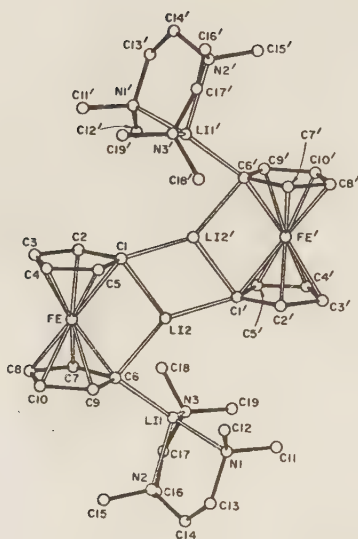


Abb. 3 Kristallstruktur von [Dilithio(pentamethyldiethylentriamin)]ferrocen²²⁾

wirkung des Lithiums mit den Donorliganden dürfte hier von gleicher Art sein wie in den metallorganischen Komplexen, wenn auch die Donorbindung in diesem Fall noch stärker ist.

Eine gewisse Sonderstellung nehmen noch Lithiumverbindungen von Kohlenwasserstoffen ein, in deren Carbanion die negative Ladung delokalisiert werden kann. Hier ist der ionische Charakter naturgemäß stärker ausgeprägt und die Verbindungen können in Donorsolventien entweder als Kontaktionenpaar oder

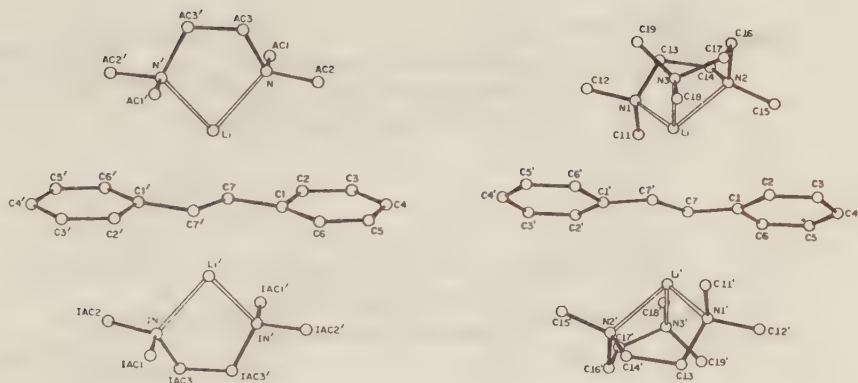


Abb. 4 Kristallstruktur von Bis[(tetramethylethylen-diamin)-lithium]bibenzyl (links) und Bis[(pentamethyldiethylen-triamin)lithium]bibenzyl (rechts)²³⁾

solvensgetrenntes Ionenpaar auftreten, wobei man mit spektroskopischen Mitteln zwischen beiden unterscheiden kann²⁵⁾. Eine Reihe solcher Komplexe mit Stickstoffliganden wurde durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Hier wurde jedesmal ein "Kontaktionenpaar" gefunden, wobei sich die Bindungsverhältnisse durch Wechselwirkung freier p-Orbitale am Lithium mit dem HOMO des Anions erklären ließen^{23,26)}. Die Bezeichnung "Kontaktionenpaar" sollte also nicht irrtümlich so verstanden werden, als ob zwei Ionen nur auf elektrostatische Weise miteinander verbunden wären; man muß hier einen gewissen Grad an kovalenter Bindung annehmen (siehe Abb. 4-7).

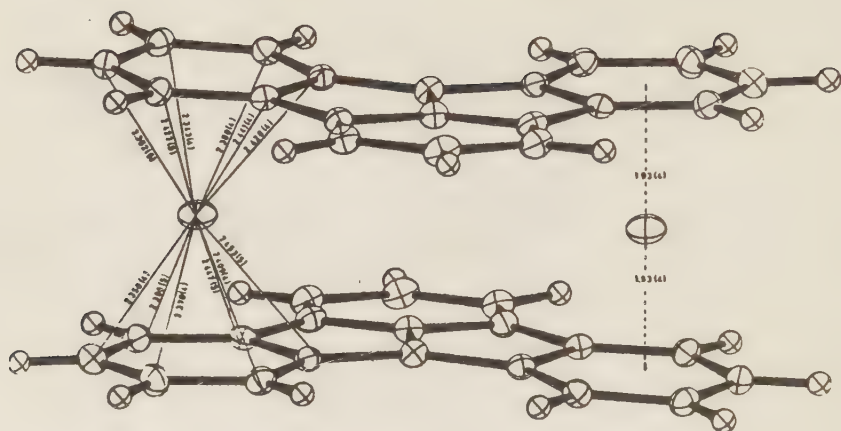


Abb. 5 Struktur von Lithium-7bH-indeno[1,2,3-jk]fluorenid²⁶¹⁾.

Die Lage der Lithiumatome läßt hier darauf schließen, daß sie nicht nur auf elektrostatische Weise gebunden sind, sondern einen starken kovalenten Bindungsbeitrag besitzen. Pro dimere Einheit ist noch ein Molekül Benzol gebunden (hier nicht eingezeichnet); dieses sitzt in einer Gitterlücke und tritt nicht mit dem Lithium in Wechselwirkung.

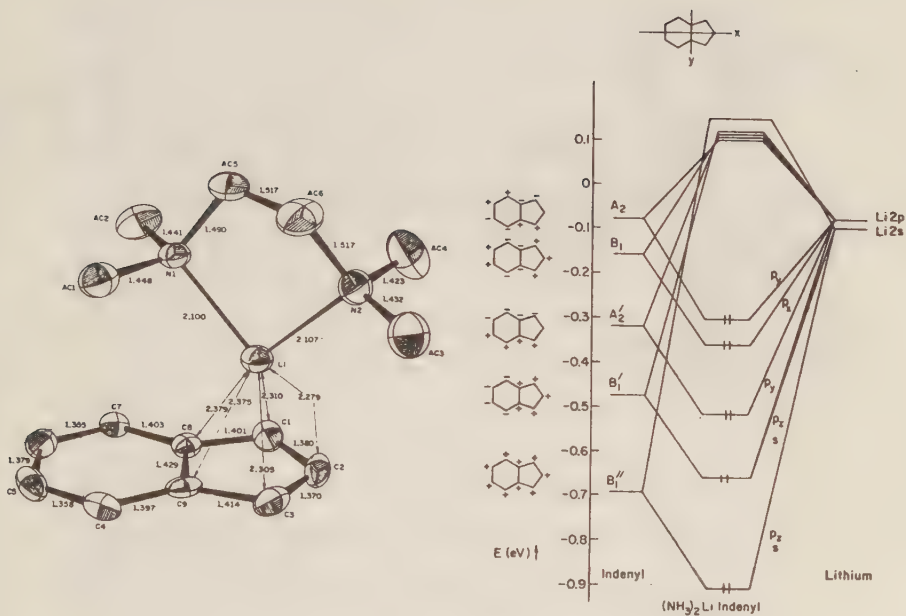


Abb. 6 Struktur von Indenyl[(tetramethylethyldiamin)lithium];
daneben zum Vergleich ein Korrelationsschema zwischen
Lithiumatom- und Indenyl- π -Molekülorbitalen^{26c)}

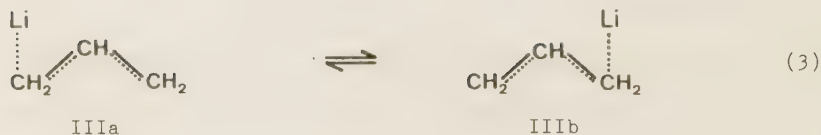
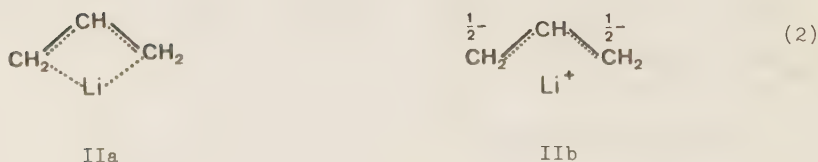
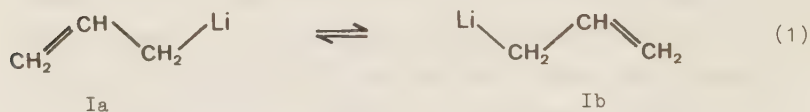
An dieser Stelle muß eine Bemerkung zu den Lösungsmitteln und Liganden gemacht werden. Mit der Komplexierung, schon mit Diethylether, ist eine beachtliche Steigerung der Reaktivität verbunden, die teilweise durch Polarisierung der C-Li-Bindung, zu einem großen Teil aber durch Verkleinern der $(\text{RLi})_n$ -Aggregate zustande kommt. Dies führt zu einem Angriff auf das Lösungsmittel, wobei besonders Ether stark gespalten werden, umso eher je mehr sie eine Aktivierung des Lithiumorganyls bewirken (also in der Reihe Diethylether < THF < 1,2-Dimethoxyethan)^{2c)}. Für eine Kristallzüchtung sind sie nur in Ausnahmefällen geeignet; üblicherweise bedient man sich hier tertiärer Amine, die nicht nur oft leichter kristallisierende Verbindungen ergeben, sondern auch wesentlich inerte sind. Jedoch wird auch TMEDA, vor allem bei höheren Temperaturen, langsam angegriffen²⁷⁾, weshalb man Metallierungen in Gegenwart dieses Liganden unter möglichst schonenden Bedingungen durchführen muß. Trotzdem wird man bei solchen Reaktionen TMEDA den Vorzug gegenüber anderen Aminen geben, da es nicht nur billig und leicht zu absolutieren ist, sondern auch wegen seiner Eigenschaft als Chelatbildner $(\text{RLi})_n$ -Aggregate besonders wirksam aufbrechen kann.

3. UNTERSUCHTE SYSTEME

a) Allyllithium

Wie wenig die Strukturaufklärung bei lithiumorganischen Verbindungen bisher vorangekommen ist, sieht man daran, daß die

Bindungsverhältnisse eines so einfachen Moleküls wie Allyllithium trotz vieler experimenteller²⁸⁻³¹⁾ und theoretischer³²⁻³⁵⁾ Untersuchungen noch nicht voll geklärt sind. NMR-Messungen schließen ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Teilchen mit kovalenter C-Li- σ -Bindung (Gleich. 1) aus, die eine niedrige Rotationsbarriere um die C-CH₂Li-Bindung aufweisen sollten. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt bei tiefen Temperaturen (ab ca. -87 °C) ein AA'BB'C-Muster, das oberhalb ca. -60 °C in ein AB₄-Muster übergegangen ist²⁹⁾. Im ¹³C-NMR-Spektrum sind C-1 und C-3 äquivalent^{30,36)}. Zur Formulierung der Struktur werden üblicherweise ein überbrücktes System oder ein Ionenpaar, beide mit C_s-Symmetrie (II) verwendet. Jedoch



schließen die verfügbaren experimentellen Daten nicht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen unsymmetrischen Spezies aus, bei denen das Lithium oberhalb eines Allylsystems schnell zwischen C-1 und C-3 oszilliert (Gleich. 3).

In dieser Arbeit wurde eine Unterscheidung zwischen den symmetrischen (II) und den schnell äquilibrierenden Alternativen (I oder III) getroffen durch Anwendung von Saunders Methode, ein entartetes Gleichgewicht durch Einführung eines Isotopen zu stören, was sich bei der Untersuchung von Carbokationen, Konformationsgleichgewichten und metallorganischen Verbindungen als sehr effektiv erwiesen hatte³⁷⁾. Eine Markierung von C-1 in Allyllithium mit Deuterium sollte ein Gleichgewicht (Gleich. 1 oder 3) so weit stören, daß zwei wohlgetrennte ¹³C-NMR-Signale für C-1 und C-3 beobachtet werden könnten. Die überbrückten oder ionischen Strukturen IIa und IIb hingegen sollten durch eine solche Markierung nur eine Störung der Symmetrie verspüren; dies dürfte nur eine Trennung der Signale für C-1 und C-3 um ca. 0.2-0.4 ppm bewirken ("intrinsic isotope effect")³⁷⁾.

Eine Röntgenstrukturanalyse von Allyllithium·TMEDA liegt in- zwischen vor³⁸⁾; jedoch wirkt hier das Lithium unter Aus- bildung einer Polymerstruktur verknüpfend zwischen zwei Allyl- einheiten. In Lösung ist Allyllithium oligomer mit $n > 10$ für 1.5 M in Diethylether und $n > 1.4$ für 0.8 M in THF²⁹⁾. Hier müssen wenigstens zum Teil andere Bindungsverhältnisse vor- liegen.

Ein ähnliches Problem ist die Struktur von Allenyllithium. Es lag nahe, die ^{13}C -NMR-Daten dieser Verbindung mit denen von Allyllithium zu vergleichen. Die in zwei verschiedenen Veröffentlichungen angegebenen Werte widersprechen einander total³⁹⁾. Daher sollten die Messung nochmals ausgeführt und Schlußfolgerungen daraus gezogen werden. Dabei erwies sich, daß die Werte von van Dongen^{39a)} korrekt waren.

b) Perlithiiertes Pentadiin

Wie alle Polyolithiumverbindungen besitzt das perlithiierte Pentadiin C_5Li_4 erhebliches strukturelles Interesse. Zunächst wurde hierfür eine Tetraenstruktur vorgeschlagen⁴⁰⁾; MNDO-Berechnungen wiesen anfangs auf eine cyclische Struktur hin, bei der ein Lithiumatom mit der C_5 -Einheit einen Sechsring bildet (6π -System); verfeinerte Rechnungen am Monomeren ergaben jedoch kein verlässliches Ergebnis. Das in Propargylstellung monolithiierte 1,4-Pentadiin ergab nach MNDO hingegen ein Energieminimum, wenn ein pentahaptogebundenes Lithiumatom oberhalb des Anion- π -Systems sitzt⁴¹⁾ (siehe Abb. 8). Da das angestrebte Ziel von Anfang an eine Röntgenstrukturanalyse war, schien es wenig sinnvoll, von Pentadiin auszugehen, das mit Butyllithium lediglich ein Öl ergeben sollte⁴⁰⁾. 2,4-Hexadiin sollte zu einer Verbindung $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_5\text{Li}_3$ führen, die ein Derivat von C_5Li_4 darstellt; hier ist eine CH_3 -Gruppe der Ausgangsverbindung vollkommen lithiiert⁴²⁾. Doch auch in diesem Fall wurde statt Kristallen nur ein dunkelbraunes Öl erhalten.

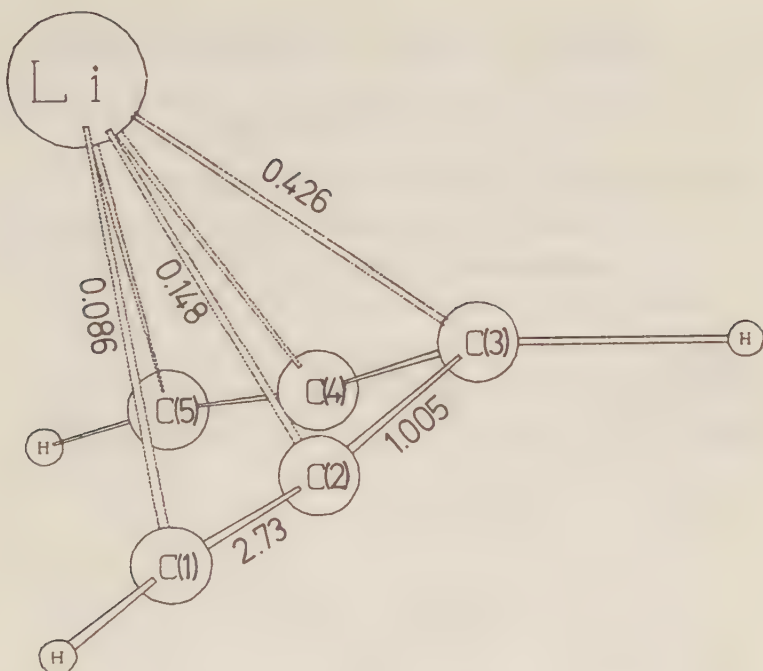
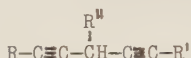


Abb. 8 Mit MNDO berechnete stabilste Struktur des in Propargylstellung lithiierten 1,4-Pentadiins⁴¹⁾. In der Zeichnung sind die wichtigsten Bindungsordnungen wiedergegeben. Einige Bindungsabstände (Å) und Winkel (°):
 C(1)C(2) 1.211; C(2)C(3) 1.440; C(3)Li 1.95; C(2)Li 2.14; C(1)Li 2.84; C(2)C(3)H 116.9; C(2)C(3)C(4) 117.2; C(2)C(3)Li 76.8; C(1)C(2)C(3) 175.0; HC(1)C(2) 174.9.
 Die wichtigsten Ladungen: Li +0.495; C(3) -0.290; C(2) -0.029; C(1) -0.269

Von diesen Ergebnissen ausgehend wurde die Aufgabe gestellt, eine Verbindung vom Typ



zu lithieren. R, R' und R^{II} konnte, mußte aber nicht Wasserstoff sein; da allgemein die Verwendung möglichst wenig polarer Lösungsmittel erwünscht war, mußte hier mit Löslichkeitsproblemen gerechnet werden, abgesehen davon, daß die Ausgangsverbindungen sehr leicht polymerisieren (anionische Katalyse). Mit R und R' = Ph erwies sich schon im Lauf von Vorversuchen, daß diese Verbindungen mit n-Butyllithium sehr uneinheitlich unter Addition und Polymerisation reagieren. Deswegen wurden folgende Voraussetzungen für R und R' ins Auge gefaßt:

- a) Möglichst gesättigte Gruppen, die nicht in Konjugation zu den $-\text{C}\equiv\text{C}-$ Gruppen treten können (erschwert Addition und Polymerisation).
- b) Möglichst keine α -Protonen, die durch n-Butyllithium entfernt werden könnten.
- c) R = R' würde Strukturaussagen eindeutiger machen.
- d) Eine gewisse sterische Hinderung könnte Nebenreaktionen erschweren.
- e) Das Molekül sollte klein bleiben, damit die Derivate der Lithiumverbindung gut aufgearbeitet werden können und damit die Spektren gut interpretierbar bleiben.

Die Wahl fiel auf $\text{Me}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CMe}_3$; hier bestand die Möglichkeit, eine Mono- und eine Dilithioverbindung zu untersuchen.

c) Dilithiobutadiensysteme und polyolithierte Aromaten

Wie lassen sich cyclische 4π -Elektronenstrukturen, die gemeinhin als antiaromatisch angesehen werden, stabilisieren? Eine einfache Lösung dieses Problems hat man, wenn man zwei energetisch günstige Molekülorbitale verwendet, eines mit Hückel-(V) und eines mit Möbiuscharakter (VI).



IV



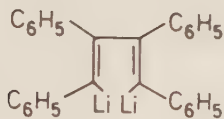
V



VI



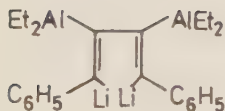
VII



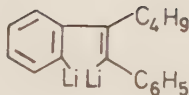
VIII



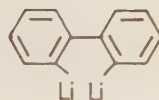
IX



X



XI



XII

MO-Berechnungen ergeben, daß IV die stabilste Struktur für 1,4-Dilithio-1,3-butadien darstellt mit einer Stabilisierungsenergie von 34.8 kcal/mol gegenüber dem offenkettigen VII⁴³⁾. Angesichts der Neigung von lithiumorganischen Verbindungen zur Assoziation kann man IV auch als intramolekulares Assoziat ansehen, das schon aus Entropiegründen stabiler sein muß.

Verbindungen dieser Art sind schon länger bekannt. So entsteht VIII durch reduktive Dimerisierung von Tolan mit Hilfe von Lithiummetall⁴⁴⁾; IX läßt sich durch Brom-Lithium-Austausch aus der entsprechenden Dibromverbindung mit Butyllithium herstellen⁴⁵⁾; X entsteht durch Addition von Lithiummetall an 1,4-Diphenyl-1,4-bis(diethylalumino)butatrien unter Verschiebung der Diethylaluminogruppen⁴⁶⁾. Daneben existieren verschiedene benzokondensierte Derivate von IV, nämlich Verbindungen vom Typ XI⁴⁷⁾ und XII⁴⁸⁾. Hier ist die Möbius-Hückel-Aromatizität des Dilithiobutadiensystems zwar geschwächt, aber doch noch vorhanden (vgl. die Aciditätsunterschiede von Cyclopentadien, Inden, Fluoren⁴⁹⁾).

Ziel dieser Arbeit war es, eine dieser Verbindungen, eventuell auch anders substituiert, als Einkristall zum Zweck einer Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Da dies durch Metallierung von Biphenyl gelang, stellte sich die Frage, ob auch andere Aromaten so metalliert werden können, daß intramolekulare Assoziate ähnlichen Tys entstehen. Naphthalin und Anthracen erwiesen sich als geeignete Substrate.

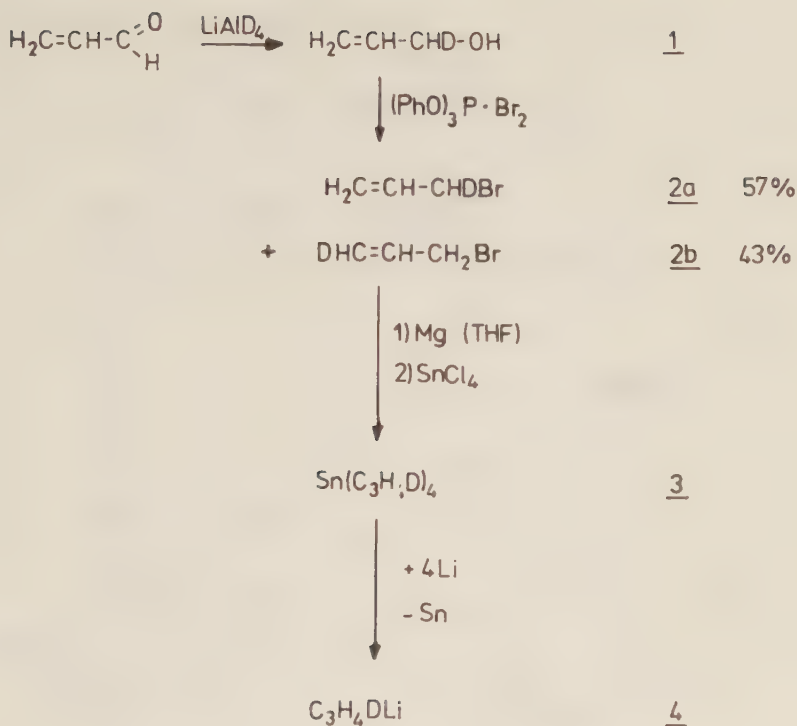
Heterosubstituierte, echte Butatrienyllithiumverbindungen vom Typ XVI-XVIII lassen sich durch Eliminierungsreaktionen darstellen; XVI und XVII ergeben bei Umsetzung mit Elektrophilen Butatriene, während XVIII zusätzlich Enine liefert⁵³⁾. Einen weiteren Hinweis auf die Acidität von Butatrienen liefert die Tatsache, daß Verbindungen des Typs XIX mit t-BuOD/t-BuOK bei Raumtemperatur langsam monodeutert werden, ohne daß eine Umlagerung zu einem Enin eintritt⁵⁴⁾.

Schon allein aus präparativen Gründen wäre ein metallorganischer Einstieg in die Butatrienchemie interessant, da man dann die generelle Möglichkeit hätte, Butatriene zu funktionalisieren. Alkohole, Carbonsäuren und Ester, Nitrile usw. mit Butatrienstruktur sind im Grunde genommen ein unerforschtes Gebiet der organischen Chemie. Allgemeine Herstellungsmethoden oder Reaktionen sind bisher unbekannt⁵⁵⁾.

B. UNTERSUCHUNG DER INTERESSIERENDEN SYSTEME

1. ¹³C-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ALLYL-LITHIUM- [1-D] UND ALLENYLLITHIUM

Da die Literaturmethoden für die Herstellung von Allyllithium^{31,56-59)} entweder nicht brauchbar für die deuterierte Verbindung erschienen oder nur unreines Material ergaben, stellten wir Allyllithium- [1-D] nach der in Schema 1 angegebenen Methode her. Während 1 spezifisch in 1-Stellung deuteriert war, war in 2 das Deuterium in 1- und 3-Stellung verteilt. Das



Schema 1 Herstellung von Allyllithium- $[1\text{-D}]$

^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 9) läßt den primären Isotopeneffekt erkennen. Er beträgt 0.15-0.3 ppm (Hochfeldverschiebung beim Deuterieren); außerdem sind die beiden cis-trans-Isomeren von 2b zu sehen (C-1-Signalgruppe). In 3 ist das Deuterium praktisch gleichmäßig auf C-1 und C-3 verteilt; auch hier beträgt der primäre Isotopeneffekt ca. 0.27 ppm unter Hochfeldverschiebung (Abb. 10).

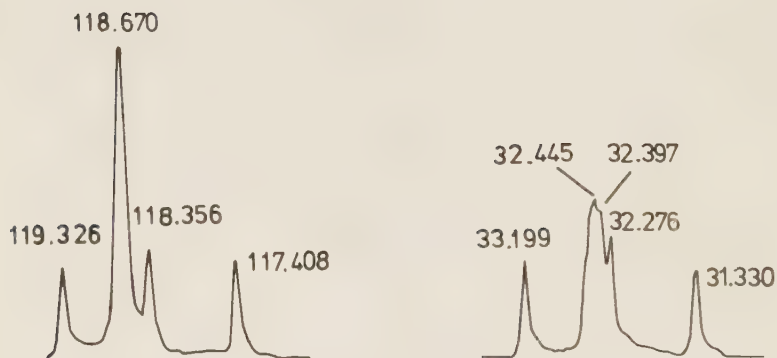
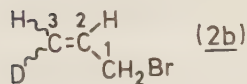
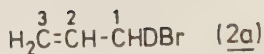


Abb. 9 ^{13}C -NMR-Spektrum von 2a/2b in Diethylether bei 25.2 MHz; Raumtemperatur; protonenrauschentkoppelt. Interner Lock und Standard: C_6D_6 . Nur die Signalgruppen für C-1 und C-3 sind gezeichnet; C-2 erscheint bei 135.126 ppm

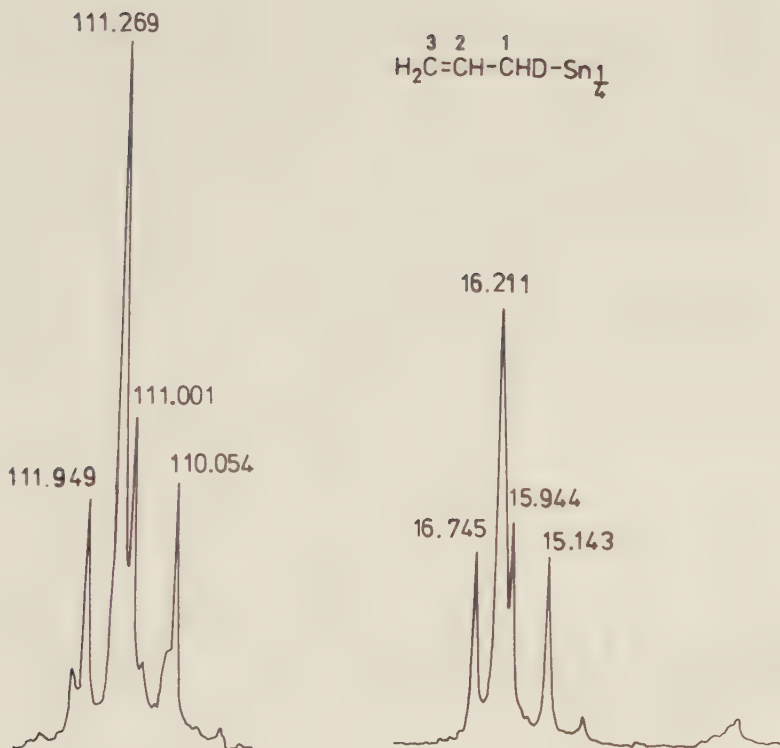
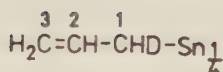
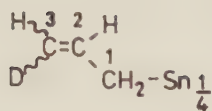


Abb. 10 ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** in C_6D_6 bei 25.2 MHz; Raumtemperatur; protonenrauschenkoppelt. Interner Lock und Standard: C_6D_6 . Nur die Signalgruppen für C-1 und C-3 sind gezeichnet; C-2 erscheint bei 136.648 ppm

Tab. 1 ^{13}C -NMR: Chemische Verschiebungen von Allyllithium in THF

	C-1; C-3	C-2
Diese Arbeit	50.4	146.1
Lit. 30	51.2	147.2
Lit. 36	51.7 ± 0.5	147.1 ± 0.6

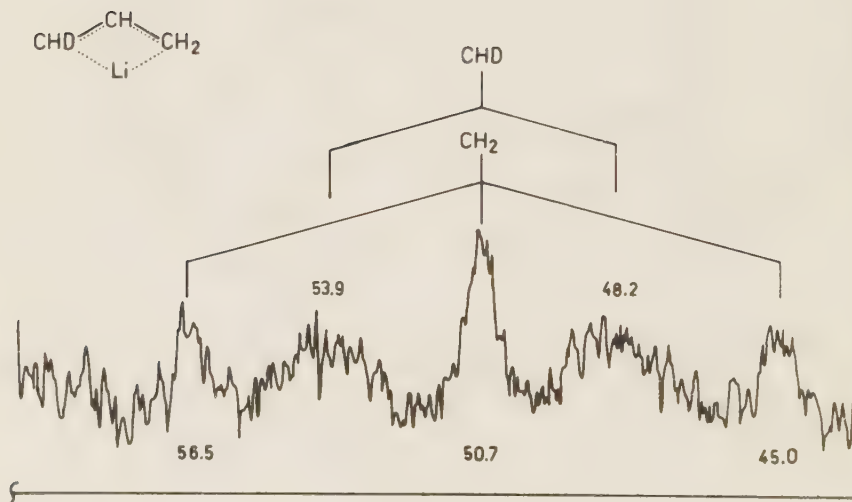


Abb. 11 ^{13}C -NMR-Spektrum von deuteriertem Allyllithium in THF, protonengekoppelt, bei 25.2 MHz und -60°C . Interner Lock und Standard: C_6D_6

Die Umsetzung von 3 mit einem großen Überschuß an Lithium in Benzol, das im Unterschied zu anderen Lösungsmitteln gegenüber Allyllithium inert ist, lieferte eine braune Lösung von NMR-reinem 4. Das Spektrum des vorher analog hergestellten undeuterten Allyllithiums bei 25.2 MHz stimmte gut mit Literaturwerten überein^{30,36}); siehe Tab. 1. Allyllithium-[1-D] gab das gleiche ¹³C-NMR-Spektrum, als es bei -60 °C unter Protonenrauschentkopplung gemessen wurde⁶⁰); wegen Linienverbreiterung war das erwartete Triplett für die CHD-Gruppe nicht sichtbar. Die CH₂- (Triplett) und CHD-Signale (Dublett) waren jedoch im protonengekoppelten Spektrum zu erkennen (siehe Abb. 11). Die Ubereinanderlagerung dieser beiden Signale zeigte, daß der Unterschied der chemischen Verschiebungen zwischen C-1 und C-3 sehr klein ist, etwa 0.3 ± 0.2 ppm (die Linienverbreiterung macht eine genaue Bestimmung schwierig).

Diese Ergebnisse schließen ein dynamisches Gleichgewicht nach Glchn. (1) und (3) aus. Die ionische Formulierung (IIb) scheint unzutreffend zu sein, wenn man die niedrige Rotationsbarriere der CH₂-Gruppen in Allyllithium (10.7 ± 0.2 kcal mol⁻¹)³⁶) berücksichtigt, wobei das Metall am Übergangszustand der Rotation beteiligt sein muß, und diese mit den höheren Barrieren in Allylkalium (16.7 ± 0.2 kcal mol⁻¹)³⁶) und Allylcäsium (18.0 ± 0.3 kcal mol⁻¹)³⁶) vergleicht, von denen man erwartet, daß sie weniger kovalenten Charakter besitzen. Für das freie Allylanion wurden noch höhere Rotationsbarrieren berechnet; ab initio-MO-Abschätzungen ergaben 29^{61a}), 27.6^{61b}), oder, mit einem größeren Basissatz, 22.2 kcal mol⁻¹ ⁶²). Der ionischen

Formulierung widerspricht auch die Größe der beobachteten ^{13}C - ^{13}C -Kopplungskonstanten in alkylsubstituierten Allyllithiumverbindungen⁶³⁾. Wir schließen daraus, daß bei Allyllithium eine symmetrische Struktur vorliegt. Berechnungen, die sich auf isolierte Teilchen beziehen (z. B. Monomere in der Gasphase) ergeben, daß die überbrückte Struktur IIa bevorzugt ist³²⁻³⁵⁾. Die Rotationsbarriere um die C-C-Bindungen wurde zu $15.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet (über das syn-Konformer von I), 5 kcal mol^{-1} höher als der Wert, der in THF-Lösung gemessen wurde³⁶⁾. Dies weist darauf hin, daß die Solvation die klassischen Formen günstiger macht, d. h. I falls dies den Übergangszustand der Rotation darstellt, aber nicht genug, um die von Natur aus vorliegende Bevorzugung einer Polyhaptobindung wett zu machen.

Gleichzeitig mit dieser Arbeit⁶⁴⁾ wurden auch anderweitig analoge Untersuchungen an deuteriertem Allyllithium durchgeführt. Während die einen Autoren sich nicht endgültig festlegten, eher jedoch eine symmetrische Struktur vorschlugen⁶⁵⁾, wurde von einer anderen Seite unter der Annahme eines primären Isotopeneffekts von $+0.4 \text{ ppm}$ und einer gefundenen Verschiebung von -0.1 ppm eine verzerrt überbrückte Struktur postuliert⁶⁶⁾. In einer weiteren Veröffentlichung wurden anhand sehr geringfügiger Unterschiede in der Änderung der chemischen Verschiebung bei Deuterierung verschiedener Allyl(erd)alkalimetalle weitreichende Unterschiede in der Art der Überbrückung behauptet⁶⁷⁾. Der Fehler liegt hier u. a. auch im Konstantsetzen des primären Isotopeneffekts mit $+0.4 \text{ ppm}$. Wie die Werte in Abb. 9 und 10 zeigen, ist dieser eben nicht konstant, sondern

variiert mit den Bindungsverhältnissen. Die Autoren geben selbst zu, daß bei Allylkalium und -cäsium die Asymmetrie möglicherweise nur bei den deuterierten Verbindungen auftritt; für Allyllithium wollen sie dies nicht gelten lassen. Ihre Schlußfolgerung ist schon deswegen zweifelhaft, weil die Deuteriumsubstitution die niederste Schwingung von Allyllithium, wo das Lithium gegen die Kohlenstoffatome schwingt, unsymmetrisch macht und daher zu einer zeitgemittelten Asymmetrie des schwingenden Moleküls führt. Ebenso in den Bereich der Überinterpretation von Meßwerten gehört die Ableitung einer gefalteten Struktur von Allyl(erd)alkaliverbindungen aus Kopplungskonstanten, wobei die Autoren selbst ein gewisses Unbehagen an ihren weitreichenden Schlußfolgerungen nicht loswerden können⁶⁸⁾. In der Tat kann man angesichts der großen Änderungen von NMR-Kopplungskonstanten in aggregierten metallorganischen Spezies¹⁵⁾ keine endgültigen Aussagen über ungenau definierte Oligomere in Lösung machen.

Eine zu Allyllithium analoge Struktur wird auch für Allenyllithium vorgeschlagen⁶⁹⁾. Hier liegen die Verhältnisse insofern anders, als C-1 und C-3 nicht entartet sind, das Lithium sich also nicht genau in der Mitte über dem Kohlenstoffgerüst halten kann. Außerdem weisen die Berechnungen auf einen gewissen Bindungsanteil zwischen Li und C-2 hin. Wenn man die Änderung der chemischen Verschiebungen bei der Lithierung von Propen und Allen vergleicht, sollte man also nicht die einzelnen Atome betrachten, sondern die Summe. In Tabelle 2 sind die Werte zusammengefaßt.

Tab. 2 ^{13}C -NMR: Chemische Verschiebungen von Allyllithium und Allenyllithium (beide in THF) im Vergleich zu Propen und Allen

	Allyllithium (Propen)					Allenyllithium (Allen)				
	C-1	C-2	C-3	$\sum \Delta\delta$		C-1	C-2	C-3	$\sum \Delta\delta$	
Lit. 30	51.2 (19.5)	147.2 (133.6)	51.2 (116.0)	} -19.5		87.2 (73.9)	196.4 (212.6)	43.2 (73.9)	} -33.6	
Diese Arbeit							87.2 (73.5)	194.0 (212.4)		41.6 (73.5)

Da sich Allenyllithium schon bei Temperaturen unter 0°C relativ schnell in das isomere Propinyllithium umlagert⁷⁰⁾, wurde es direkt im NMR-Röhrchen hergestellt und bei -70°C vermessen. Zusätzlich zu den Signalen der Lithiumverbindung war noch etwas Allen zu sehen. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch ein off-resonance-Spektrum. Tab. 2 zeigt, daß im Allenyllithium eine größere Ladungstrennung vorzuliegen scheint als im Allyllithium. Dies wäre verständlich, da dort das Kohlenstoffgerüst aufgrund der höheren s-Anteile an der Hybridisierung insgesamt elektronegativer ist. Die Zunahme um eine negative Ladung sollte bei gleichbleibender Hybridisierung insgesamt eine Hochfeldverschiebung um 160 ppm ergeben⁷¹⁾; bei der Lithiierung von Propen geht man jedoch an einem Kohlenstoff von sp^3 zu sp^2 und bei der Lithiierung von Allen von sp^2 zu sp , was eine starke Tieffeldverschiebung zur Folge

hat. Man kann aus den Daten erschließen, daß in beiden Fällen sehr ähnliche Strukturen vorliegen.

2. LITHIIERUNG VON 2,2,8,8-TETRAMETHYL-3,6-NONADIIN

a) Herstellung der Ausgangsverbindung

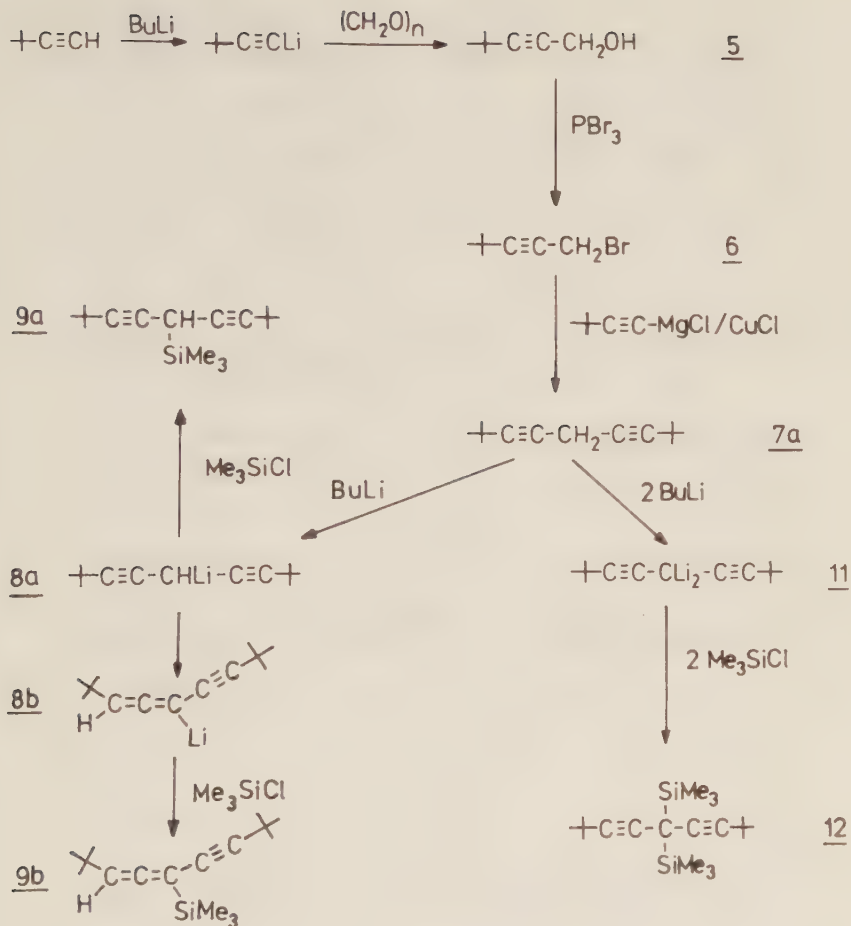
Nachdem aus den in A.3.b) dargestellten Überlegungen heraus die Wahl auf die Verbindung 7a als zu metallierenden Grundkörper gefallen war, stellte sich die Frage, wie derartige 1,4-Diine hergestellt werden können. 7a selbst war bisher unbekannt, jedoch konnte durch die Übertragung von Arbeitsvorschriften für ähnliche Verbindungen^{72,73)} eine fast quantitative Ausbeute erzielt werden. Der beste allgemeine Weg zu 1,4-Diinen ist die Kupfer-(I)-chlorid-katalysierte Kupplung eines Propargylbromids mit einer acetylenischen Grignardverbindung in THF⁷²⁾. Die Verwendung von Diethylether führt zu längeren Reaktionszeiten und geringeren Ausbeuten; verwendet man die stärker basischen Lithiumacetylenide, so muß man wegen der Acidität der acetylenflankierten Methylengruppe zumindest teilweise Isomerisierung zu einem 1,3-Diin erwarten. Bei dessen stufenweiser Lithiierung muß man (konjugate Addition außer acht gelassen) zumindest mit einer zu 8a isomeren Monolithioverbindung rechnen; ob bei der Dilithiierung 11 selbst oder ein Isomeres entsteht, läßt sich hier nicht abschätzen.

Der Syntheseweg zu 7a und die nachfolgenden Umsetzungen sind

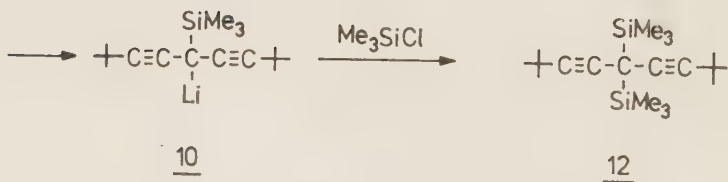
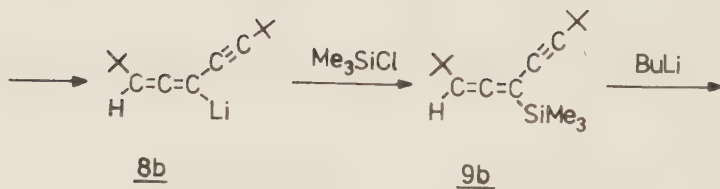
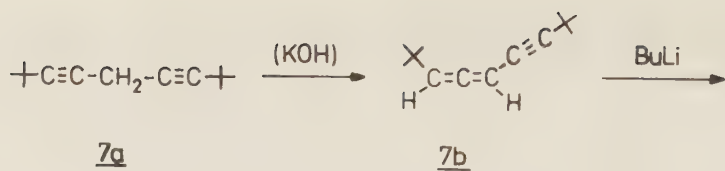
aus Schema 2 ersichtlich. Die Verbindungen 5 und 6 wurden nach Standardmethoden hergestellt. Bei der Isolierung von 7a mußte darauf geachtet werden, daß 1,4-Diine luftempfindlich sind. Oxidationen laufen im Normalfall radikalisch ab; hier kann nach Wasserstoff-Abstraktion ein Radikal besonders gut mesomeriestabilisiert werden.

b) Monolithioverbindung: Herstellung, Eigenschaften,
Derivatisierung

Bei der Umsetzung des Diins 7a mit einem Äquivalent n-Butyllithium zeigten sich verschiedene Reaktionen, je nachdem welches Lösungsmittel verwendet wurde. In THF bildete sich eine dunkelrote Lösung, aus der beim Abziehen des Solvens nur eine dunkle harzähnliche Substanz zu gewinnen war; in Diethylether wurde die Lösung zunächst gelb und dunkelte dann bei Raumtemperatur langsam nach. Die zunächst entstehende Lithiumverbindung 8a ließ sich in Form von farblosen, verwachsenen Nadeln isolieren, die sehr empfindlich waren. Zu ihrer spektroskopischen Identifizierung wurde deshalb die unmittelbar bei der Metallierung erhaltene Lösung verwendet, bei der das Solvens abgezogen und durch Diethylether ersetzt wurde. Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 12) zeigt kein Signal für den lithiumtragenden Kohlenstoff, was bei "kovalenten" Lithiumverbindungen die Regel ist. Mesomeriestabilisierte Lithiumverbindungen wie das Allyl- und Allenyllithium zeigen jedoch scharfe Peaks. Die acetylenischen Signale erscheinen ziemlich tieffeldverschoben, was bei einem kovalenten Modell mit einer



Schema 2 Synthese und Metallierung des Diins 7a; Umsetzung der Lithiumverbindungen mit Trimethylchlorsilan



Schema 3 Strukturzuordnung von 8b und 9b über die 8a entsprechende Verbindung 10

Ladungsübertragung aus den Dreifachbindungen auf das Lithium durch Koordination vereinbar ist.

Ließ man die Lösung von 8a altern, so konnte eine isomere Lithiumverbindung (gelbe Kristalle) neben viel Polymerisat erhalten werden. Diese neue Verbindung 8b lieferte ein von 8a völlig verschiedenes ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 13); man muß ihr eine Allenin-Struktur zuordnen. Die Umsetzung von 8b mit Trimethylchlorsilan führte zu isomerenreinem 9b; zur Zuordnung der Strukturen 8b und 9b siehe unten.

Auch die metastabile Verbindung 8a wurde durch Silylierung weiter charakterisiert. Frisch in Diethylether hergestellt ergab sie mit Trimethylchlorsilan in sehr langsamer Reaktion (die anhand der Lithiumchloridabscheidung verfolgt werden konnte) ein Gemisch von viel 9a und wenig 9b mit etwas Polymerisat. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Gemisches ist in Abb. 14 wiedergegeben. Ebenso wurde frisch in Diethylether hergestelltes 8a mit einem Gemisch von Trimethylchlorsilan und THF derivatisiert. Hier ergab sich eine vollkommen andere Produktverteilung; 9b überwog bei weitem über 9a, daneben war etwa die Hälfte der Substanz polymerisiert. Das ^{13}C -NMR-Spektrum dieses Gemisches ist in Abb. 15 dem aus Ether erhaltenen gegenübergestellt.

Diese Ergebnisse lassen sich deuten, wenn man annimmt, daß in einem schwach donierenden Solvens (Diethylether) zunächst die symmetrische Monolithioverbindung 8a entsteht. Diese reagiert mit Trimethylchlorsilan regiospezifisch zu 9a, hat

jedoch noch zwei dazu konkurrierende Wege frei: zunächst wird das noch vorhandene Proton an eine im Reaktionsgemisch vorliegende Base abgegeben, sei es an ein weiteres Molekül 8a, sei es an Alkoxid, mit dem die n-Butyllithiumlösung immer etwas verunreinigt ist. In der Tat wurde in einem Fall, als sichtbar alkoxidhaltiges n-Butyllithium verwendet wurde, besonders rasche Zersetzung von 8a unter Bildung von ziemlich viel 8b beobachtet. Aus der Lösungsmittelabhängigkeit folgt, daß diese Umprotonierung über polarere Zwischenstufen verlaufen muß; insbesondere scheint dabei ein halbnacktes Penta-tetraen-Dianion aufzutreten, das zwei Möglichkeiten der Weiterreaktion hat: entweder es polymerisiert oder es lagert ein Proton zu 8b an. Um diese Deutung zu überprüfen, müßte man 7 durch Einführung einer fest gebundenen Gruppe in 5-Stellung so variieren, daß in der Monolithioverbindung keine Protonenwanderung mehr eintreten kann. Diese müßte dann stabil sein, was in der Tat durch das Experiment bestätigt wird (siehe unten). Jedenfalls ist das Auftreten von mehr oder weniger 9b bei der Derivatisierung auf die mit der Silylierung konkurrierende Protonenwanderung zurückzuführen. Die Verhältnisse werden dadurch noch komplizierter, daß das zunächst entstehende 9a selbst relativ acid ist und genauso durch während der Reaktion noch vorhandene Basen zu 9b umgelagert werden könnte.

Da die hier vorliegende Interpretation mit der sicheren Strukturzuordnung von 8b und 9b steht oder fällt, wurden mit der in Schema 3 aufgeführten Reaktionsfolge die angenommenen

Strukturen verifiziert. Dazu wurde zunächst 7a in 7b umgelagert, das in sauberer Reaktion zu 8b lithiiert wurde. Silylierung ergab 9b; um zu bestimmen, ob hier die Trimethylsilylgruppe in 3- oder in 5-Stellung sitzt, wurde nochmals lithiiert. Die entstandene stabile Verbindung 10 erwies sich als ebenso symmetrisch wie 8a, was nur heißen kann, daß die Trimethylsilylgruppe in 9b in 5-Stellung sitzen kann; bei der gefundenen Allenin-Struktur heißt dies, daß der Wasserstoff in 3-Stellung sitzt. 10 wurde schließlich in sauberer Reaktion zu 12 derivatisiert. Bei dieser Reaktionsfolge wurde von jedem Produkt mindestens ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen; die Übereinstimmung mit den Spektren der nach Schema 2 erhaltenen Verbindungen 8b, 9b und 12 erwies deren Identität. Um der Möglichkeit einer Umlagerung der Trimethylsilylverbindungen 9b und 12 während der Destillation zu begegnen, wurde hierbei 9b sowohl vor als auch nach der Destillation spektroskopiert; bei 12 wurde auf die Destillation verzichtet, da die Spektrenqualität nach Abziehen des Lösungsmittels für die getroffene Zuordnung vollkommen ausreichend war.

Um die nahe strukturelle Verwandtschaft von 8a mit 10 zu zeigen, werden nachfolgend die chemischen Verschiebungen der acetylenischen Kohlenstoffe im ^{13}C -NMR-Spektrum mit denen der zugehörigen Diene 7a und 9a in Relation gesetzt:

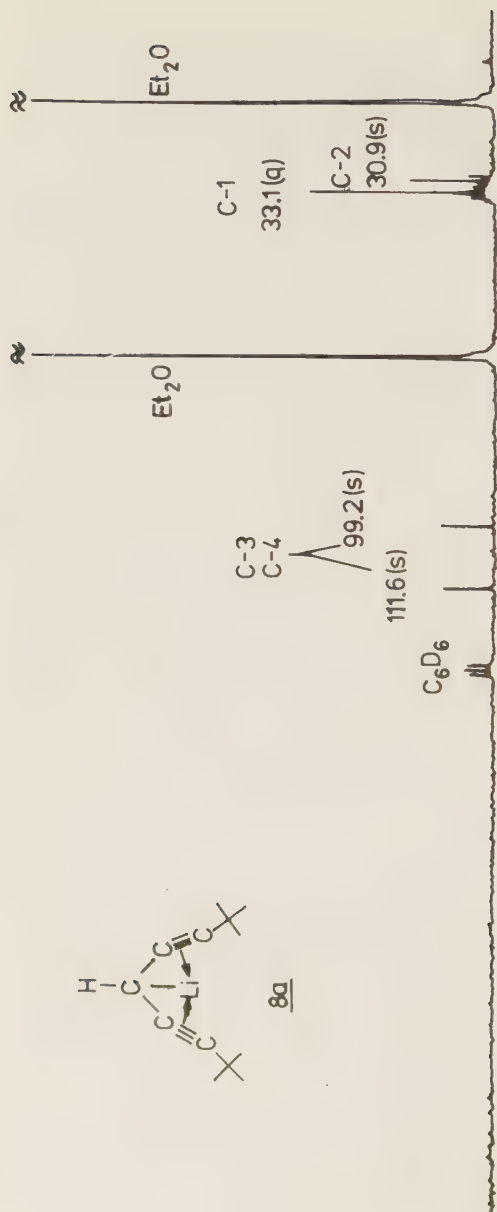


Abb. 12 ^{13}C -NMR-Spektrum und vorgeschlagene Struktur von **8a** in Et_2O , 25 MHz; Raumtemperatur; protonenrauschenkoppelt. Lock und Standard: C_6D_6 (auf TMS umgerechnet). In Klammern ist die Multiplizität im off-resonance-Spektrum angegeben. Eine zweite Aufnahme bei -70°C ergab genau das gleiche Spektrum

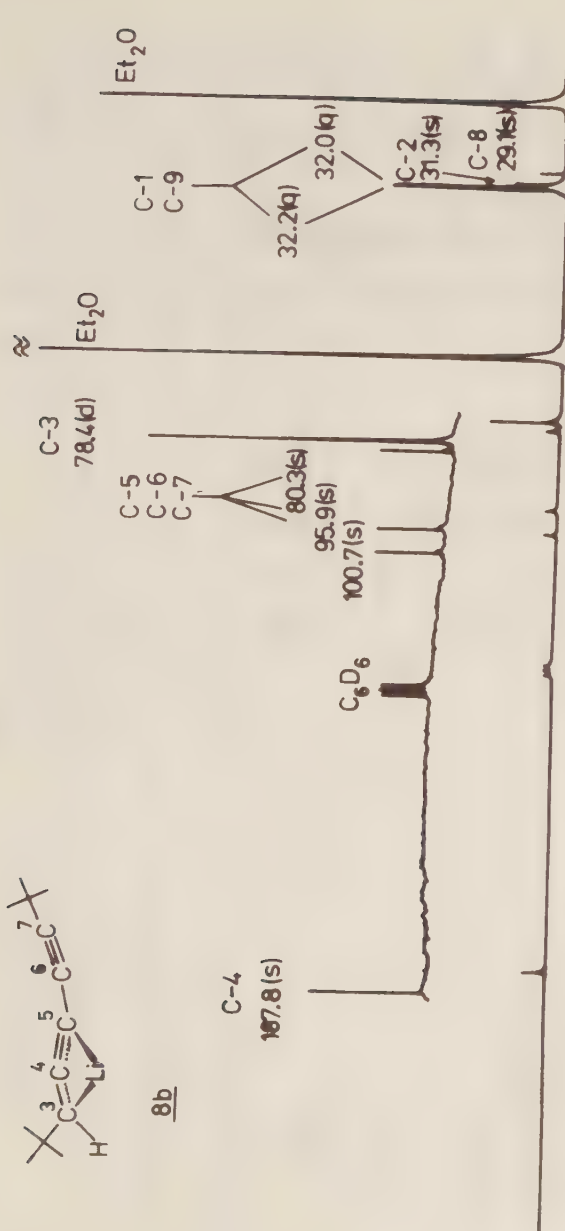


Abb. 13 ¹³C-NMR-Spektrum und vorgeschlagene Struktur von **8b** in Ether, 25.2 MHz; 0°C; protonen-
 rauschgekoppelt. Lock und Standard: C₆D₆ (auf TMS umgerechnet). In Klammern ist die
 Multiplizität im off-resonance-Spektrum angegeben

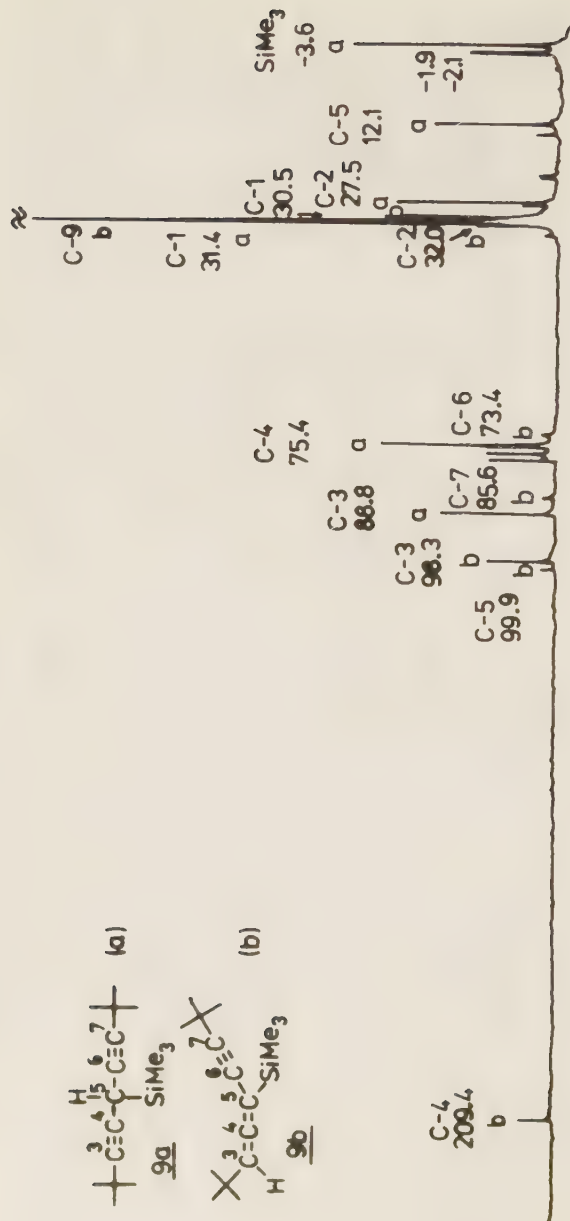


Abb. 14 ^{13}C -NMR-Spektrum des bei Umsetzung von frisch hergestelltem **8a** mit Me_3SiCl in Ether erhaltenen Gemischs. 25.2 MHz; Raumtemperatur; protonenrauschenkoppelt. Lösungsmittel und Lock: CDCl_3 ; Standard: TMS

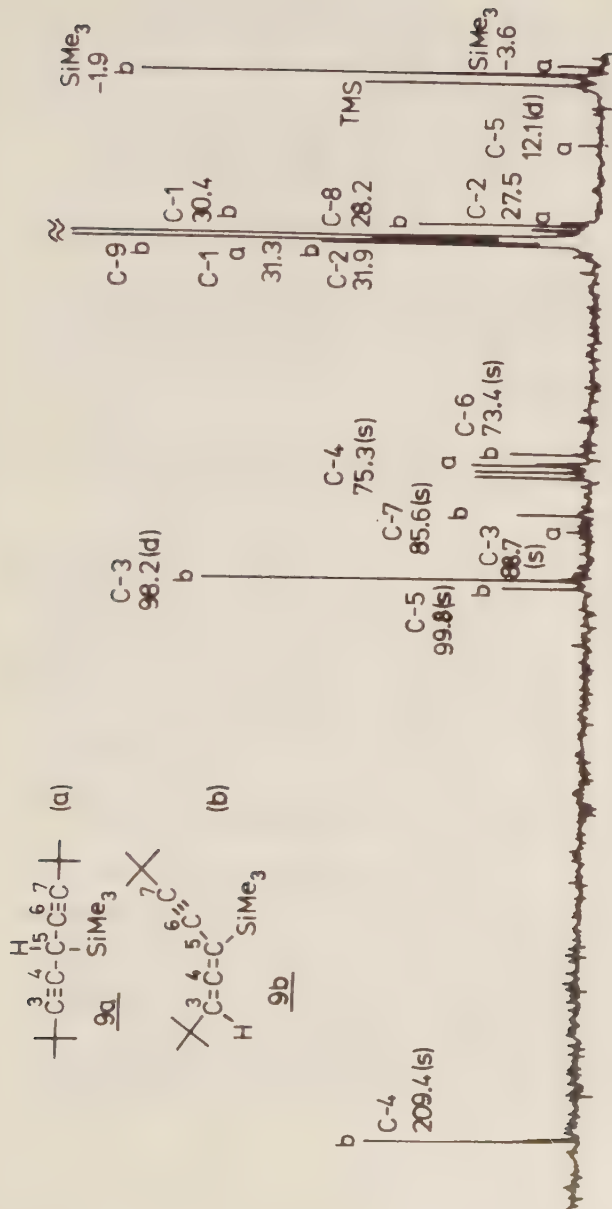
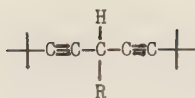


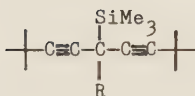
Abb. 15 ^{13}C -NMR-Spektrum des bei Umsetzung von frisch hergestelltem 8a mit Me_3SiCl in THF erhaltenen Gemischs. 25.2 MHz; Raumtemperatur; protonenrauschkoppelt. Lösungsmittel und Lock: CDCl_3 ; Standard: TMS. In Klammern ist die Multiplizität im off-resonance-Spektrum angegeben



$$\text{R} = \text{H}: \quad 88.2; \quad 77.0$$

$$\text{R} = \text{Li}: \quad 99.2; \quad 111.6$$

$$\sum \Delta\delta: \quad 45.6$$



$$\text{R} = \text{H}: \quad 88.8; \quad 75.4$$

$$\text{R} = \text{Li}: \quad 92.3; \quad 108.2$$

$$\sum \Delta\delta: \quad 36.3$$

Die Tieffeldverschiebung und damit der kovalente Charakter ist also bei der siliciumhaltigen Verbindung geringer, was der Erwartung entspricht.

c) Dilithioverbindung: Herstellung, Eigenschaften,
Derivatisierung

Analoge Ergebnisse ließen sich bei der Umsetzung des Diins 7a mit 2 Äquivalenten n-Butyllithium in Ether erzielen. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen konnten farblose Kristalle erhalten werden, die mit Trimethylchlorsilan zum Diin 12 umgesetzt wurden. Bei längerem Stehen kristallisierte dagegen eine gelbe Verbindung, die ebenfalls zu 12 umgesetzt werden konnte. Das ^{13}C -NMR-Spektrum gab zusätzliche Auskunft: während die gelbe Verbindung zweifellos die Dilithioverbindung 11 sein muß, lagen in der Lösung, aus der bei einem analogen Ansatz die farblosen Kristalle erhalten wurden, 8a und n-Butyllithium nebeneinander vor und zusätzlich eine Verbindung, über die keine weiteren Aussagen gemacht werden konnten (vielleicht ein Isomeres von 11; eventuell auch mit n-Butyl-

lithium oder 8a assoziiert). Die farblosen Kristalle müssen also nicht unbedingt eine Dilithioverbindung sein; auch bei Vorliegen eines Assoziats aus 8a und n-Butyllithium kann über Silylierung/Metallierung/Silylierung 12 entstehen (ein ähnlicher Fall liegt bei der gleichzeitigen Metallierung und Silylierung von Allen vor⁷⁴⁾).

d) Röntgenstrukturanalyse von 5,5-Dilithio-2,2,8,8-tetramethyl-3,6-nonadiin-monoetherat

Von der gut kristallisierenden Verbindung 11 wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Die wichtigsten Daten seien in Kurzform wiedergegeben⁷⁵⁾:

Raumgruppe: $P2_1/n$

Anzahl der Reflexe: 4022; Lösung mit 2158 > 35

Zellparameter: $a/x = 1384.54(64) \text{ pm}$

$b/y = 1380.31(89) \text{ pm}$

$c/z = 2011.60(165) \text{ pm}$

$\beta = 90.439(49)^\circ$

$V = 3844 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

Röntgenographische Dichte $\rho_r = 0.906 \text{ g/cm}^3$

Summenformel: $C_{34}H_{56}Li_4O_2$

Asymmetrische Einheiten/Zelle = 4

Zwei asymmetrische Einheiten ($C_{34}H_{56}Li_4O_2$) sind über ein Symmetrieelement C_1 miteinander verbunden, wodurch das Gesamtmolekül Centrosymmetrie besitzt und mit der Summenformel $C_{68}H_{112}Li_8O_4$ vorliegt.

Mit dem gemessenen Datensatz wurden die Atomparameter mit dem Programmsystem SHELX nach zwei Arten verfeinert:

1. Modell: alle Atome frei verfeinert; $R = 10.21\%$

2. Modell: constrained bond lengths; $R = 11.69\%$

C - C : 154 pm (nur Me_3C - und Ethergruppen)

C - O : 143 pm (nur Ethergruppen)

Einige Bemerkungen zur Strukturbestimmung:

Die Streukraft der Kristalle war äußerst gering. Von mehreren getesteten Exemplaren streute das beste nur bis zu einem Winkel von 40° in 2 Theta.

Bei dieser Raumtemperaturmessung sind die Atome mit großen anisotropen Temperaturfaktoren behaftet; speziell einige Methyle der Me_3C -Gruppen rotieren und sind statistisch (50%) auf zwei Lagen verteilt. Es handelt sich um die Methylgruppen C5, C6, C7 und C501, C601, C701 sowie C24, C25, C26 und C241, C251, C261. Ebenso weisen die Ethergruppen große thermische (anisotrope) Schwingungsparameter auf.

Sicherlich könnte man durch eine Tieftemperaturmessung noch genauere Daten erhalten. Diese Meßprozedur war jedoch in Hamburg aus technischen Gründen nicht durchführbar.

Mehrere Gesichtspunkte dieser Struktur sind augenfällig:

1) Die vier Lithiumatome sind ungleichartig; jedes hat eine andere Umgebung. Abb. 16 zeigt die Verhältnisse recht deutlich.



Abb. 16 Struktur der Verbindung 11. Bemerkenswert ist der Cluster aus vier Li-Atomen, der einen Ausschnitt aus einem Oktaeder wiedergibt. Die fehlenden zwei Ecken werden durch C8 und C9 besetzt. Die Li-Li-Abstände (Li1Li3 2.547; Li2Li3 2.812; Li2Li4 2.731; Li1Li2 3.243; Li3Li4 3.279 Å) liegen innerhalb oder etwas oberhalb der Werte, die bei $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ ¹¹⁾ und $(\text{Cyclohexyl-Li})_6$ ¹⁶⁾ gefunden wurden



C-C 1.534
C=C 1.337
OEC 1.207

(Vergleichswerte für
Ethan, Ethen, Ethin⁷⁶⁾)

C8Li3 2.211
C9Li3 2.259

Abb. 17 Struktur von 11 (1. Modell) mit den wichtigsten Bindungslängen (Å). Ob Li3 mit C8 und C9 eine Bindung eingeht oder nur zufällig in deren Nähe liegt, wird sich erst anhand von Modellrechnungen erweisen



Abb. 18 Struktur von 11

2) Genauso sind alle $\text{Me}_3\text{C}-\text{C}_2$ -Fragmente verschieden. Bemerkenswert ist die Abknickung an je einer $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung des Fragments $\text{Me}_3\text{C}-\text{C}_2-\text{C}-\text{C}_2-\text{CMe}_3$, wobei eindeutig trans-Stellung vorliegt; hier ist ein Lithiumatom koordiniert, wobei die C-C-Bindungsordnung etwas abnimmt (siehe Abb. 17).

3) Die Ethermoleküle sind ungleichartig an die Lithiumatome gebunden. Während Li1, O1, C27 und C29 in einer Ebene liegen (Summe der Winkel ergibt 360°), sitzt das andere Ethermolekül

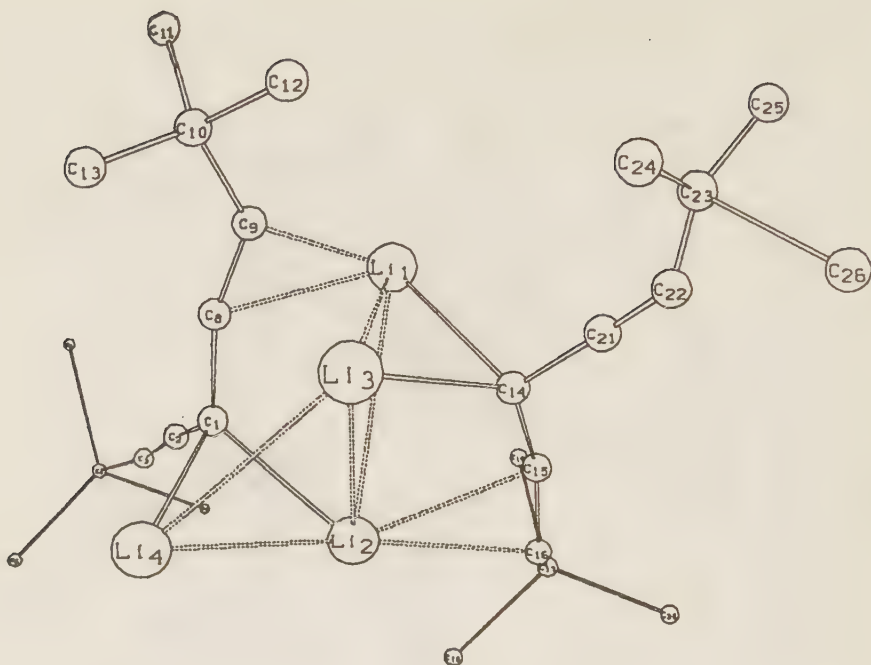


Abb. 19 Struktur von 11

etwas schief an Li4 (vermutlich ein Packungseffekt). Die CH_3 -Gruppen weisen zu den Lithiumatomen, was nicht unbedingt eine C-H-Li-Überbrückung bedeuten muß; wahrscheinlich ist sowieso die W-Konformation des Ethers am günstigsten; vielleicht liegt auch zusätzlich ein Packungseffekt vor.

4) Die Struktur läßt sich am besten interpretieren, wenn man eine mehr oder weniger kovalente Bindung zwischen C1/C14 und

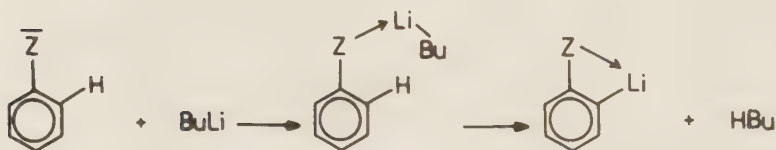
Lithium mit zusätzlicher Komplexierung des Lithiums durch die acetylenischen Gruppen annimmt.

Nachfolgend sind die wichtigsten Bindungswinkel wiedergegeben. Zur Bezifferung siehe Abb. 17.

C2C1C8	119.71 (°)	C15C14C21	122.77
C2C1Li2	96.53	C15C14Li1	103.55
C8C1Li2	127.39	C21C14Li1	114.02
C2C1Li4	108.50	C15C14Li3	126.84
C8C1Li4	117.09	C21C14Li3	106.12
Li2C1Li4	80.09	Li1C14Li3	70.60
C1C2C3	175.27	C14C21C22	173.41
C2C3C4	173.03	C21C22C23	166.03
C1C8C9	161.76	C14C15C16	165.52
C1C8Li1	95.75	C14C15Li2	91.83
C9C8Li1	70.22	C16C15Li2	75.00
C1C8Li3	88.84		
C9C8Li3	75.54		
Li1C8Li3	69.68		
C8C9C10	135.68	C15C16C17	133.29
C8C9Li1	76.40	C15C16Li2	73.07
C8C9Li3	71.43		
Li1C9Li3	70.09		
C3102C33	104.97	C2701C29	114.42
C3102Li4	133.81	C2701Li1	129.06
C3302Li4	118.20	C2901Li1	116.14
Σ: 356.98		Σ: 360.02	

3. REGIOSPEZIFISCHE DILITHIIERUNG VON BIPHENYL

Schon seit geraumer Zeit ist bekannt, daß Aromaten, die einen Substituenten mit Elektronendonorewirkung tragen, durch n-Butyllithium oft bemerkenswert leicht in ortho-Stellung metalliert werden^{2a,c;77}). Der Grund ist neben einem induktiv aktivierenden Effekt die solvatisierende Wirkung des Substituenten, die sich im Übergangszustand (Dirigierung von n-Butyllithium an die gewünschte Stelle) und im Produkt günstig auswirkt.



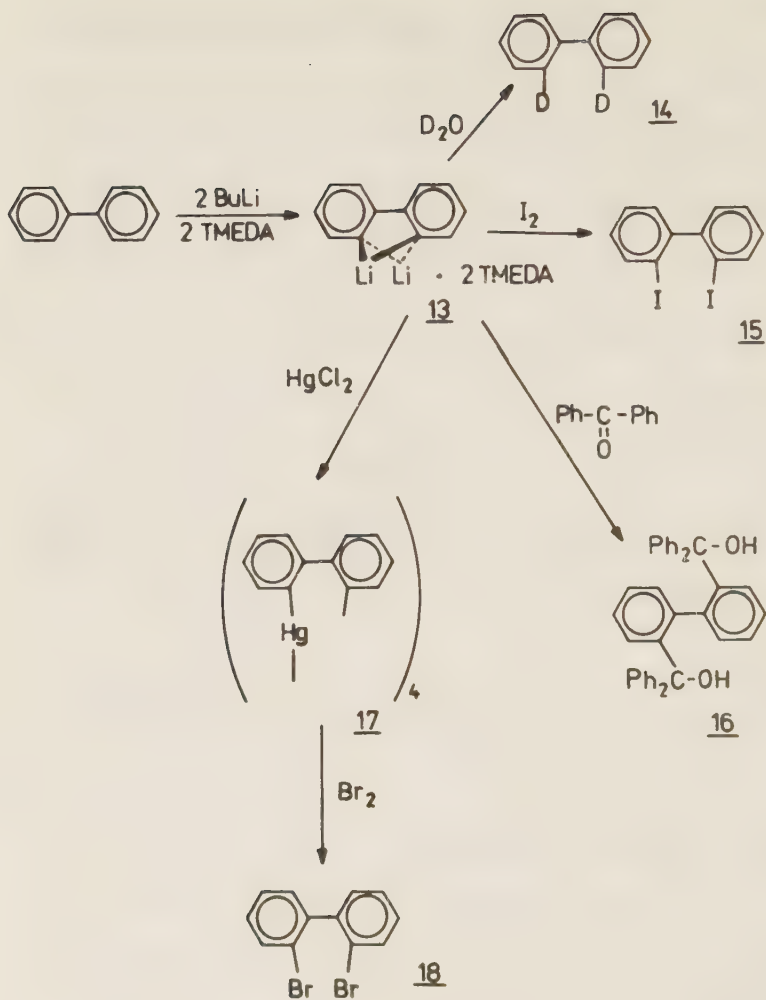
Wir möchten zeigen, daß auf diese Weise mit Phenyl als Substituent schnell und mit präparativ interessanter Ausbeute 2,2'-disubstituierte Biphenylderivate in gewisser Variationsbreite synthetisiert werden können. Der übliche Weg zu solchen symmetrisch substituierten Biphenylderivaten führt über eine Ullmann-Reaktion, wobei Halogenbenzole mit Kupferpulver in einem hochsiedenden Lösungsmittel erhitzt werden. Wünscht man spezifisch 2,2'-Disubstitution, sollte unser Weg von Vorteil sein.

Im Rahmen unserer Untersuchungen an 1,4-Dilithiobutadienen (2,2'-Dilithiobiphenyl ist das Dibenzoderivat)⁴³) wurde die

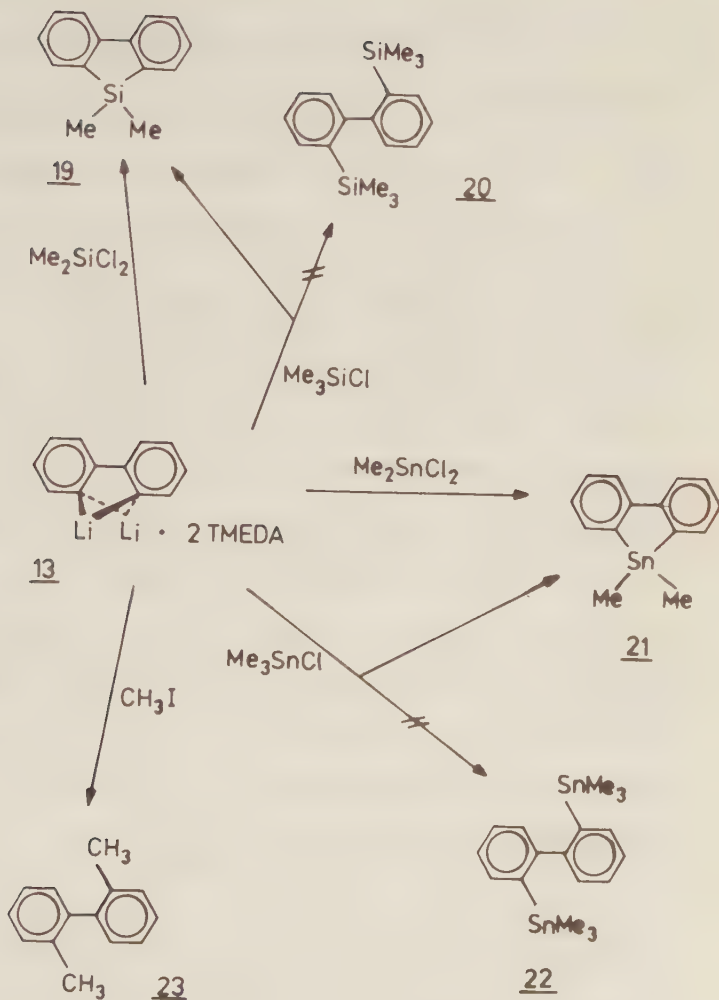
Möglichkeit geprüft, Biphenyl direkt mit n-Butyllithium und N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) zum gewünschten Produkt zu metallieren. In einer verwandten Arbeit wurde bereits neben anderen Aromaten auch Biphenyl mit einem großen Überschuß an n-Butyllithium (10 Äquivalente) und TMEDA (5 Äquivalente) umgesetzt⁷⁸⁾. Reaktion mit D₂O ergab bis zu 6 Deuteriumatome pro Molekül Biphenyl mit einem deutlichen Maximum bei 2. Sollte es gelingen, das erste Lithium in 2-Stellung einzuführen, so war anzunehmen, daß die Zweitmetallierung in 2'-Stellung stattfinden sollte. Experimentelle Befunde hatten schon früher ergeben, daß eine β-Lithiovinyl-⁴⁷⁾ oder β-Aluminovinylgruppe⁷⁹⁾ eine für die weitere Metallierung stark ortho-dirigierende Wirkung besitzt. Zwar ist die Metallierung von Biphenyl mit n-Butyllithium in Ether schon früher untersucht worden, wobei p-Lithiobiphenyl⁸⁰⁾ bzw. ein Gemisch der o-, m- und p-Verbindungen⁸¹⁾ erhalten wurden, doch war anzunehmen, daß durch die Anwesenheit von TMEDA die Reaktivität von Butyllithium in andere Bahnen gelenkt werden sollte.

a) Metallierung von Biphenyl

Bei der Reaktion von Biphenyl mit etwas mehr als je 2 Äquivalenten n-Butyllithium und TMEDA erhielt man eine rotbraune Lösung, aus der Kristalle von 13 bei -10 °C bis -20 °C ausgefroren und von der Mutterlauge durch Dekantieren getrennt wurden.



Schema 4 Herstellung und Reaktionen von 2,2'-Dilithiobiphenyl



Schema 5 Umsetzungen von 2,2'-Dilithiobiphenyl mit Verbindungen von Elementen der 4. Hauptgruppe

I. Physikalische Untersuchungen von 13: ^{13}C -NMR siehe Tab. 3. Außer den angegebenen Signalen waren nur noch TMEDA und Et_2O (Solvens) sichtbar. Auflösen der Kristalle in CH_3OH und Integrieren der Biphenyl- und TMEDA-Signale im ^1H -NMR-Spektrum ergab, daß pro Lithiumatom ein Molekül TMEDA gebunden ist.

II. Chemische Untersuchungen von 13: siehe Schemata 4 und 5.

1) Umsetzung mit D_2O führte zu 14. Massenspektrum: $M^+ = 156$ (100%) entspricht dideutერიertem Biphenyl; daneben war noch etwas mono- und undeutერიiertes Biphenyl zu sehen. ^{13}C -NMR: siehe Tab. 3. Das Spektrum läßt sich zwanglos mit dem Vorliegen von 2,2'-Dideutерobiphenyl deuten.

2) Umsetzung mit I_2 ergab in sauberer Reaktion 15. Zuordnung durch Schmelzpunkt, Massenspektrum, ^{13}C -NMR.

3) Umsetzung mit Benzophenon ergab in mittlerer Ausbeute 16, das durch Schmelzpunkt und Elementaranalyse identifiziert werden konnte.

4) Umsetzung der nach der Reaktion mit n-Butyllithium erhaltenen Lösung (ohne vorheriges Isolieren von 13) mit HgCl_2 ergab das von Wittig beschriebene 17⁸²⁾.

5) Umsetzung von 17 mit Br_2 ergab 18, das aus 13 selbst und Br_2 , auch bei vorsichtiger Versuchsdurchführung, nur in geringen Mengen entsteht. Identifizierung durch Massenspektrum, ^{13}C -NMR und Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe von 18, das nach Schwechtens Methode⁸³⁾ hergestellt wurde.

6) Umsetzung mit Me_2SiCl_2 lieferte 19. Zuordnung durch Massenspektrum, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR und Elementaranalyse. Die Verbindung bildete sich in glatterer Reaktion als das von Gilman beschriebene 5,5-Diphenyldibenzosilol⁸⁴⁾, was wohl auf die Anwesenheit von TMEDA zurückzuführen ist.

7) Mit dem Ziel, zu untersuchen, ob mit Me_3SiCl 20 entsteht oder ob analog zu bereits von Gilman durchgeführten Reaktionen⁸⁵⁾ der Ring zu 19 geschlossen wird, wurde diese Umsetzung durchgeführt. Hierbei wurde praktisch nur 19 erhalten; 20 konnte nur in Spuren nachgewiesen werden.

8) Analog zu 6) wurde eine Umsetzung mit Me_2SnCl_2 durchgeführt. Es entstand 21 in recht mäßiger Ausbeute neben höhermolekularem Material. Zuordnung durch Massenspektrum, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR und Elementaranalyse.

9) Eine Umsetzung mit Me_3SnCl sollte zu 22 führen. Stattdessen entstand jedoch 21 in wesentlich besserer Ausbeute als bei der Umsetzung mit Me_2SnCl_2 . Identifizierung durch Massenspektrum, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR und Mischschmelzpunkt mit dem unter 8) entstandenen 21. Gleiche Ergebnisse bei der Reaktion von 2,2'-Dilithiobiphenyl mit Triphenylzinn- oder Triphenylbleichlorid sind schon bekannt⁸⁶⁾. Bemerkenswert ist die Labilität der Sn-CH_3 -Bindung, so ist z. B. auch Trimethylzinnmethoxid nicht gegen Disproportionierung stabil⁸⁷⁾.

10) Die Umsetzung von 13 mit Methyljodid ergab dagegen das erwartete Produkt 23; ein Ringschluß als Nebenreaktion war nicht nachzuweisen.

Die Reaktionen 7) und 9) verliefen zweifellos über pentakoordiniertes Silicium bzw. Zinn unter Beteiligung von d-Orbitalen, wobei unter Abspaltung von $\text{CH}_3^\ominus \text{SiMe}_4$ bzw. SnMe_4 entstanden sein müssen.

Tab. 3 ^{13}C -NMR-Werte von 13 in Et_2O und 14 in CDCl_3 bezogen auf TMS

	<u>13</u>	Zum Vergleich: Biphenyl ^a	<u>14</u>
C-1	155.2 ^b	141.5	141.0
C-2	^c	127.4	129.3 127.6 125.8 } (t)
C-3	144.3 ^d	129.0	128.7
C-4	125.5 ^d	127.5	127.1
C-5	123.0 ^d	129.0	128.5
C-6	122.0 ^d	127.4	127.0

^a siehe Lit. 88.

^b Singulett im off-resonance-Spektrum.

^c nicht sichtbar. Wegen starker Linienverbreiterung, die durch Kopplung mit ^7Li , Quadrupolrelaxation oder Austauschphänomene entstehen kann, kann das α -Kohlenstoffatom bei vielen lithiumorganischen Verbindungen im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht entdeckt werden. Nach eigenen Messungen erscheint z. B. im strukturell ähnlichen 1,4-Dilithio-1,4-diphenylbutadien⁴⁵⁾ in THF bei Raumtemperatur C_α erst bei 2500 Scans als deutlich sichtbarer Buckel bei 161.1 ppm (durch mehrere Messungen mit verschiedenen Proben gesichert).

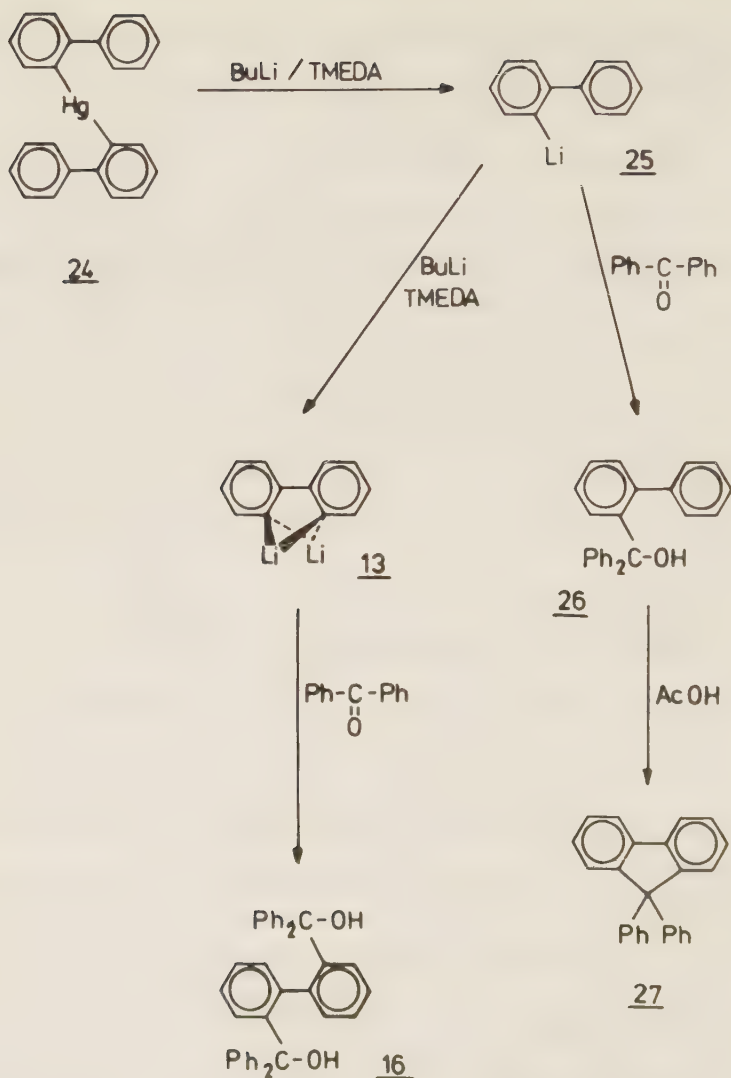
^d Dublett im off-resonance-Spektrum; weitere Zuordnung nicht möglich.

b) Metallierung von Phenanthren

Um die Abhängigkeit der ortho-Aktivierung von sterischen Voraussetzungen zu untersuchen, wurde die Metallierung auch am Phenanthren vorgenommen. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung mit D_2O zeigte, daß neben sehr wenig Addition von n-Butyllithium (Bildung eines benzyllischen Anions) vor allem unspezifische Dimetallierung eingetreten war. Eine ^{13}C -NMR-Untersuchung des Deuterierungsprodukts zeigt das Vorliegen eines Gemisches mit sicher nachweisbarem Deuteriumgehalt in C-9.

c) Metallierung von 2-Lithiobiphenyl (siehe Schema 6)

Um zu überprüfen, ob die Einführung eines Lithiumatoms die Weiterlithiierung erleichtert, wurde auch die Lithiierung von 2-Lithiobiphenyl untersucht. Hierzu wurde 2-Aminobiphenyl durch Nesmeyanov-Reaktion zu 2-Biphenylylquecksilberchlorid umgesetzt, das mit NaCN in die Diarylquecksilberverbindung 24 übergeführt wurde⁸⁹⁾. Reaktion mit einem Äquivalent n-Butyllithium in TMEDA/Hexan ergab 25, das durch Umsetzung mit Benzophenon nachgewiesen wurde. Reaktion mit 2 Äquivalenten n-Butyllithium führte zu 13, das in guter Gesamtausbeute als Bis-benzophenonaddukt 16 nachgewiesen wurde. In einem weiteren Ansatz ergab die Reaktion eines großen Überschusses an Biphenyl mit n-Butyllithium und Derivatisieren mit Benzo-



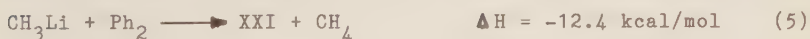
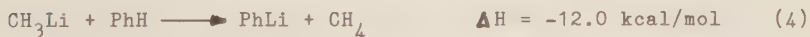
Schema 6 Herstellung, Derivatisierung und Weiterlithiierung von 2-Lithiobiphenyl

phenon fast die gleiche Ausbeute an 16 wie beim stöchiometrischen Ansatz, was darauf hindeutet, daß die Stufe 25, die reaktiver ist, einfach übersprungen wird.

d) MNDO-Berechnungen (durchgeführt von Dr. A. J. Kos)⁹⁰⁾

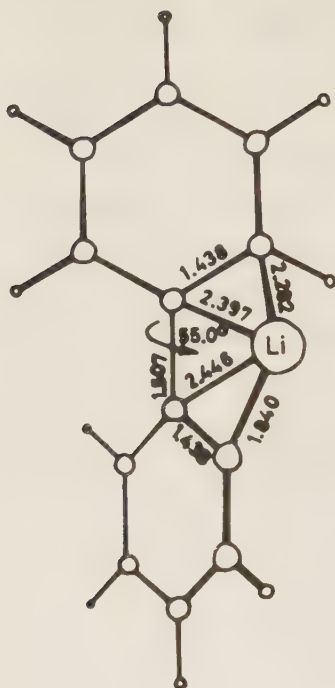
Die Berechnungen wurden mit der von Dewar und Thiel beschriebenen⁹¹⁾ MNDO-Methode durchgeführt. Um die stabilisierende Wirkung eines Phenylsubstituenten im Lithiobiphenyl zu untersuchen, wurden die Stellungsisomere XX und XXI, deren Geometrien in Abb. 20 wiedergegeben sind, berechnet.

Im ortho-Lithiobiphenyl XX tritt eine um 9.7 kcal/mol intramolekular stabilisierende Wechselwirkung zwischen benachbartem Phenylring und Lithium auf. Entsprechend kurz (MNDO: 2.282 Å) ist der Abstand zwischen Lithium und dem Kohlenstoff in der 2'-Position (Abb. 20). Nach Gleichung (4) und (5) tritt keine zusätzliche Stabilisierung im para-Lithiobiphenyl XXI auf.

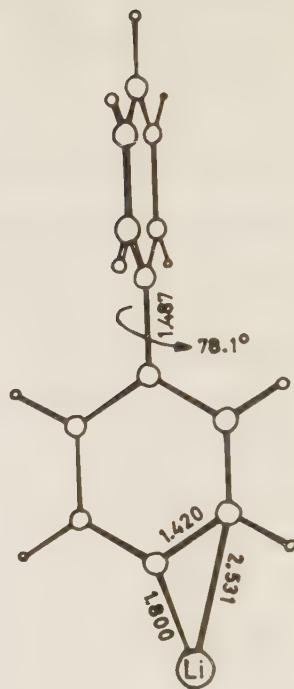


Vom 2,2'-Dilithiobiphenyl wurden vier Konformere, überbrückt (13), orthogonal (XXII), anti (XXIII) und syn (XXIV) untersucht, deren relative Energien 0.0 (13), 23.4 (XXII), 38.9 (XXIII) und 58.7 (XXIV) kcal/mol betragen. Nur XXII, welches ähnlich zu XX eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen Lithium und dem Benzolring aufweist, und 13 sind Energieminima.

Der Energieunterschied zwischen 13 und XXII ist die intramole-

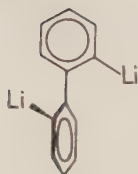


XX



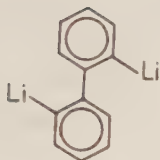
XXI

Abb. 20 Stabilste Strukturen von ortho- und para-Lithio-biphenyl (MNDO). Die Bindungslängen sind in Å angegeben



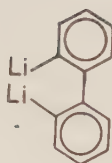
XXII

C₂



XXIII

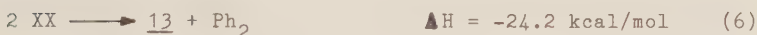
C_{2h}



XXIV

C_{2v}

kulare Assoziationsenergie und ist ein Maß für die stabilisierende Lithium-Lithium-Wechselwirkung. Einen ähnlichen Wert für diese Wechselwirkung erhält man nach der Disproportionierungsgleichung (6):



Da diese Berechnungen nur für isolierte Moleküle in der Gasphase gelten, ergibt sich die Frage, ob intramolekulare Assoziationsenergiegewinne auch noch die Stabilität und Struktur der Moleküle in Lösung beeinflussen können, oder ob intermolekulare Assoziationen energetisch wichtiger werden. Anhand von Modellverbindungen ist eine Abschätzung möglich. Die intermolekulare Dimerisierungsenergie von XXII müßte, ähnlich wie für Phenyllithium oder Methyllithium, nach MNDO ca. 70 kcal/mol betragen. In mindestens der gleichen Größenordnung ist die Stabilisierungsenergie des zweifach überbrückten Dilithioethans⁹²⁾, was als Abschätzung für die intermolekulare Assoziationsenergie von 13 dienen kann. Damit ist zu folgern, daß Oligomerbildung aus 13 oder XXII einander ähnliche Energie-

gewinne bringt, wobei 13 bevorzugt ist durch intramolekulare Lithium-Lithium-Stabilisierung, die weder in XXII noch in anderen Dilithiobiphenyl-Stellungsisomeren möglich ist. Dabei spielt es keine Rolle, daß die berechneten MNDO-Werte wahrscheinlich zu hoch sind, weil mit dieser Version die Kohlenstoff-Lithium-Bindungsstärke um ca. 30 kcal/mol⁹¹⁾ überschätzt wird. Fraglich ist jedoch, ob in Gegenwart von TMEDA inter-molekulare Assoziation überhaupt in größerem Umfang eintritt. So ist Phenyllithium·TMEDA im Kristall zwar dimer, in benzolischer Lösung jedoch angeblich monomer²¹⁾.

e) Diskussion

Für die leichte ortho-Metallierung des Biphenyls und des ortho-Lithiobiphenyls lassen sich mehrere Gründe anführen.

a) Nach MNDO-Berechnungen ist thermodynamisch die Bildung von 25 und 13 gegenüber den Stellungsisomeren deutlich begünstigt. Der Grund hierfür ist für 25 die intramolekulare Komplexierung des Lithiums durch den benachbarten Phenylring, die nur bei Lithium in ortho-Stellung vorliegen kann. Auf die Stabilisierung von 13 durch intramolekulare Assoziation wurde bereits hingewiesen⁴³⁾.

b) Aus kinetischen Gründen ist eine bevorzugte ortho-Metallierung von Biphenyl verständlich, wenn man annimmt, daß n-Butyllithium durch das π -System des einen Rings komplexiert werden kann. Damit liegen die ortho-Wasserstoffatome des anderen Rings räumlich so günstig, daß sie mit dem Butylrest in Wech-

selwirkung treten können. Wegen der geringen Komplexierung zwischen dem Phenylring und Lithium ist jedoch insgesamt die Selektivität nur mäßig. In Übereinstimmung mit der erleichterten Weitermetallierung von 25 zu 13 muß man eine starke Wechselwirkung von 25 mit n-Butyllithium annehmen, wobei in Gegenwart von TMEDA ein zweikerniger Komplex gebildet werden kann (Dimere, mit TMEDA komplexierte lithiumorganische Verbindungen sind durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen^{20,21}). Hier sind Reagens und Substrat in eine solche räumliche Lage gerückt, daß eine weitere ortho-Metallierung zwingend wird.

In diesem Zusammenhang ist das Ergebnis mit Phenanthren nicht überraschend. Im Komplex dieses starren Moleküls mit n-Butyllithium ist eine Aktivierung der 4-Position nicht möglich, außerdem kann das 4-Lithiophenanthren nicht durch intramolekulare Komplexierung ähnlich XX stabilisiert werden. Eine selektive Metallierung tritt hier also nicht ein.

f) Röntgenstrukturanalyse von 2,2'-Bis[(tetramethylethylen-
diamin)lithium]biphenyl

Zur Absicherung der im vorigen Abschnitt getroffenen Aussagen wurde von der gut kristallisierenden Verbindung 13 eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Dazu wurde 13 zunächst aus Ether umkristallisiert und der TMEDA-Gehalt durch ¹H-NMR-Integration einer Probe nach Reaktion mit Methanol bestimmt. Die Röntgenstruktur von 13 (siehe Abb. 21) enthält ein vollkommen planares Biphenylskelett, das in einer kristallographischen Spiegelebene liegt. Jedes Lithium, komplexiert durch

TMEDA, ist gleichermaßen an C-2 und C-2' gebunden. Die durchschnittlichen C-Li- und Li-Li-Abstände (2.13 und 2.55 Å) sind gut vergleichbar mit denjenigen, die mit dem 4-31G-Basisatz für die ähnliche Struktur von 1,4-Dilithiobutadien (ohne die TMEDA-Liganden) berechnet wurden (2.074 und 2.435 Å⁴³). Die Kristallstruktur des Phenyllithium-TMEDA-Dimeren bietet eine weitere Vergleichsmöglichkeit: C-Li (gemittelt) = 2.24, N-Li (gemittelt) = 2.19 und Li-Li = 2.49 Å²¹). Leider sind beide TMEDA-Liganden in 13 fehlgeordnet. Während die Stickstoffatome fest lokalisiert sind, nehmen alle Kohlenstoffatome zwei verschiedene Positionen ein, die ca. 1 Å bei den Methyl- und etwas weniger bei den Methylenkohlenstoffen voneinander entfernt sind. Die Verfeinerung ist aus diesem Grund schwierig; der R-Faktor betrug nur 11.9% (das gleiche Problem trat bei der Strukturbestimmung anderer TMEDA-Komplexe von Lithiumverbindungen auf^{20,26a,c,e}), jedoch kann die Struktur als gesichert gelten.

Eine ähnliche doppelt überbrückte Struktur ist in jüngster Zeit an $[\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{CHSiMe}_3)_2][\text{Li}(\text{TMEDA})]_2$ nachgewiesen worden⁹³); möglicherweise ist dies ein weitverbreitetes Strukturmerkmal von Dilithioverbindungen.

Kristalldaten: $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{Li}_2$, M = 398.5, orthorhombisch, Raumgruppe Pnma, a = 19.626(6), b = 12.556(4), c = 10.575(4) Å, V = 2606 Å³, Z = 4, D_c = 1.016 g/cm³ (-15 °C). Graphitmonochromatisierte Mo-K_α-Strahlung, λ = 0.71069 Å. Die Probe wurde unter Stickstoff in eine Kapillare eingeschlossen; 2412 unab-

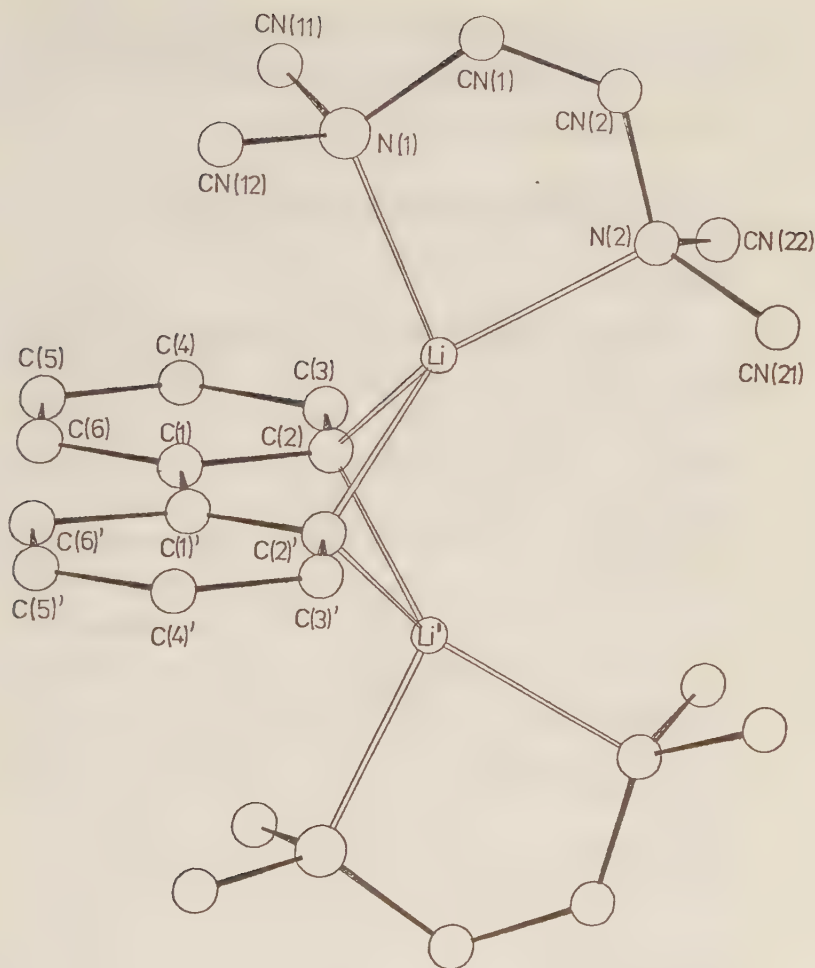


Abb. 21 Die Kristallstruktur von 2,2'-Di(lithio-TMEDA)biphenyl. Einige wichtige Abstände (Å) und Winkel ($^{\circ}$) (geschätzte Standardabweichungen in Klammern): C2-Li, 2.12(1); C2'-Li, 2.15(1); Li-Li', 2.55(1); N1-Li, 2.13(1); N2-Li, 2.11(1); C2LiC2', 84.3(4); C2LiN1, 111.2(5); C2'LiN1, 110.7(5); C2LiN2, 132.2(6); C2'LiN2, 133.2(6); N1LiN2, 85.0(5); Li'LiC2, 53.0(3); Li'LiC2', 53.6(3); Li'LiN1, 155.1(5); Li'LiN2, 119.9(5); LiC2Li', 74.1(4); LiC2'Li', 72.8(4)

hängige Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$) (-15°C) wurden aufgenommen. Die Struktur wurde durch direkte Methoden (MULTAN 80) gelöst. $R = 0.119$; $R_w = 0.115$ für $1257 F_o \geq 4.5\sigma$.

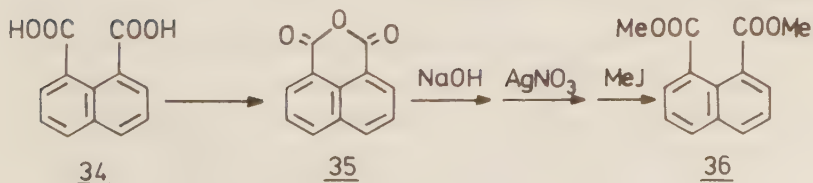
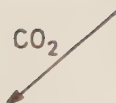
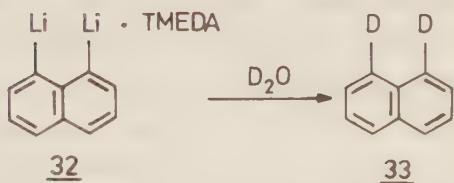
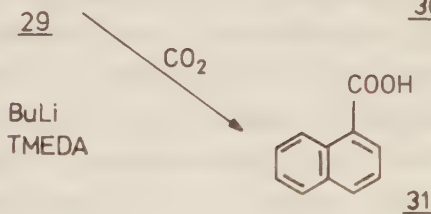
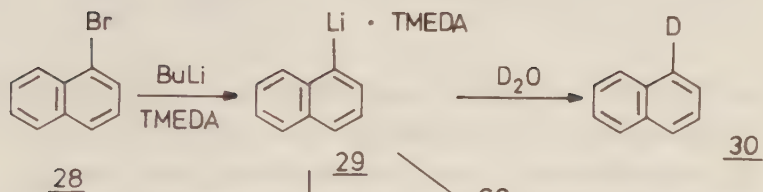
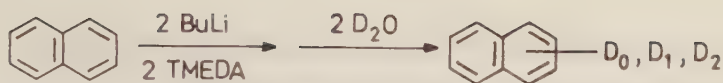
4. POLYLITHIIERUNG ANDERER AROMATISCHER SYSTEME

a) Naphthalin

Nach Abschluß der Untersuchungen am Biphenyl war die Frage zu prüfen, ob sich ähnliche Ergebnisse auch an anderen aromatischen Systemen erzielen ließen. Hierbei bot sich zunächst Naphthalin an. Nach bisherigen Erkenntnissen läßt sich Naphthalin leichter in sein Lithium-Derivat überführen als Benzol. In Ether als Solvens erhält man unter vergleichbaren Bedingungen mit n-Butyllithium aus Benzol nur 5% Phenyllithium⁹⁴⁾, aus Naphthalin jedoch in 20-proz. Ausbeute ein Gemisch von 70% 1- und 30% 2-Lithionaphthalin⁸⁰⁾. Mit dem n-Butyllithium-TMEDA-Komplex sollte sich auch Naphthalin glatt metallieren lassen (Benzol ergibt in 92-proz. Ausbeute Phenyllithium⁹⁵⁾), wobei untersucht werden sollte, ob das zunächst entstehende 1-Lithionaphthalin mit einem Überschuß an n-Butyllithium eventuell zu 1,8-Dilithionaphthalin reagieren könnte.

α) Umsetzung von Naphthalin mit n-Butyllithium (siehe Schema 7)

Die Reaktion von Naphthalin mit je 2.1 Äquivalenten n-Butyllithium und TMEDA ergab eine rotbraune Lösung, aus der keine Komponente auskristallisiert werden konnte. Um zu prüfen, inwieweit Metallierung eingetreten war, wurde mit D_2O derivatisiert. Das zurückgewonnene Naphthalin erwies sich als ein



Schema 7 Metallierung von Naphthalin und 1-Lithionaphthalin

Gemisch aus wenig un-, viel mono- und etwas weniger dideuterter Verbindung. Für detaillierte Untersuchungen war dieses Reaktionssystem nicht sehr geeignet; günstiger sollte es sein, wenn man direkt von 1-Lithionaphthalin ausgehen könnte.

B) Umsetzung von 1-Lithionaphthalin mit n-Butyllithium
(siehe Schema 7)

Zunächst mußte eine Herstellungsmethode für reines, salzfreies 1-Lithionaphthalin (29) gefunden werden. Die Anwesenheit von Lithiumhalogenid sollte aus drei Gründen vermieden werden: einmal könnten sich gemischte Aggregate bilden, die eine andere (zumindest geringere) Reaktivität als das reine 29 besitzen würden; dann sollte die Möglichkeit ausgeschlossen werden, daß sich während der Weiterlithiierung Halogenidkrusten bilden, die 29 einschließen würden; außerdem sollte die Möglichkeit geprüft werden, Einkristalle von 29 zu züchten. Vorversuche ergaben, daß sich 29 über 1-Naphthyltriethylzinn und n-Butyllithium/TMEDA bequem herstellen läßt, jedoch ist die Ausgangsverbindung nur mit einigem Aufwand zugänglich. Unter Beachtung gewisser Vorsichtsmaßnahmen führt jedoch der Brom-Lithium-Austausch zum Ziel.

Setzt man 1-Bromnaphthalin (28) mit n-Butyllithium um, so entsteht im Zuge einer Ummetallierung 29 (stabileres Anion) und Brombutan. Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht geklärt, doch nimmt man an, daß sie über einen viergliedrigen Übergangszustand verläuft, wobei wahrscheinlich die Br-CH₂-Bindung schneller geknüpft als die Aryl-Br-Bindung gelöst

wird (Beteiligung der d-Orbitale)⁹⁶⁾. In Gegenwart von TMEDA verläuft die Reaktion auch bei tiefen Temperaturen sehr schnell und der kristalline, schwerlösliche 1-Lithionaphthalin-TMEDA-Komplex fällt aus. Dieses je nach gewünschter Lithiumverbindung variationsfähige Verfahren (z. B. sind auch andere Liganden denkbar, etwa das schwächer aktivierende, zu gut kristallisierenden Komplexen führende N,N'-Dimethylpiperazin, das nach eigenen Beobachtungen von lithiumorganischen Verbindungen nicht angegriffen wird) ergab in diesem Fall ein 1:1-Addukt mit TMEDA, das wahrscheinlich mit dem Phenyllithium-TMEDA-Dimeren strukturell verwandt ist. Jedoch deutet die gelbe Farbe darauf hin, daß zusätzliche Effekte auftreten, wie z. B. Wechselwirkung des Lithiums mit dem Nachbarring (siehe B.4.d)). Die Verbindung wurde durch Derivatisieren mit D₂O und mit CO₂ identifiziert; 1-Deuteronaphthalin (30; 100 MHz-¹H-NMR und Massenspektrum siehe Abb. 23; zum Vergleich sind in Abb. 22 die Spektren von Naphthalin selbst wiedergegeben) und Naphthalin-1-carbonsäure (31) entstanden in guten Ausbeuten.

29 konnte mit n-Butyllithium zur Reaktion gebracht werden. Der feinkristalline gelbe Niederschlag wurde durch folgende Umsetzungen als der Mono-TMEDA-Komplex von 32 (entstanden zu 55.7%) identifiziert:

a) Derivatisieren mit D₂O ergab 33, das durch Aufnahme eines Massenspektrums (siehe Abb. 24), eines 100 MHz-¹H-NMR-Spektrums (siehe Abb. 24) und eines ¹³C-NMR-Spektrums (siehe Abb. 25) identifiziert wurde.

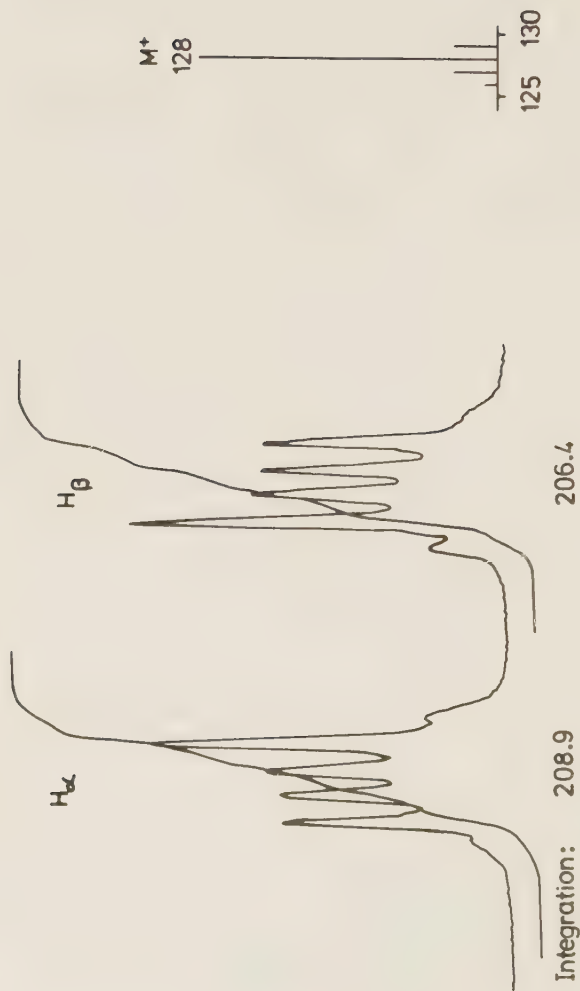


Abb. 22 100 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (links) und Massenspektrum (rechts) von Naphthalin.

Die Integration ergibt ein Verhältnis von $\text{H}_\alpha:\text{H}_\beta = 4:4$

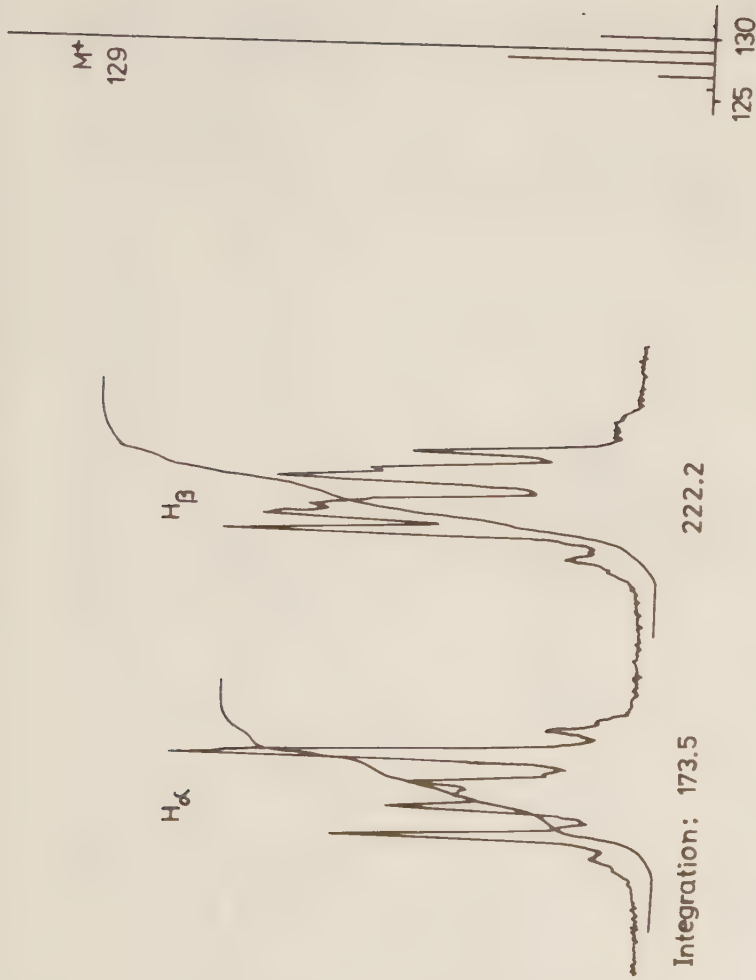


Abb. 23 100 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (links) und Massenspektrum (rechts) von 1-Deuteronaphthalin (30). Die Integration ergibt ein Verhältnis von $\text{H}_\alpha:\text{H}_\beta = 3:4$. Das Massenspektrum zeigt eventuell die Anwesenheit einer geringen Menge undeuterten Naphthalins

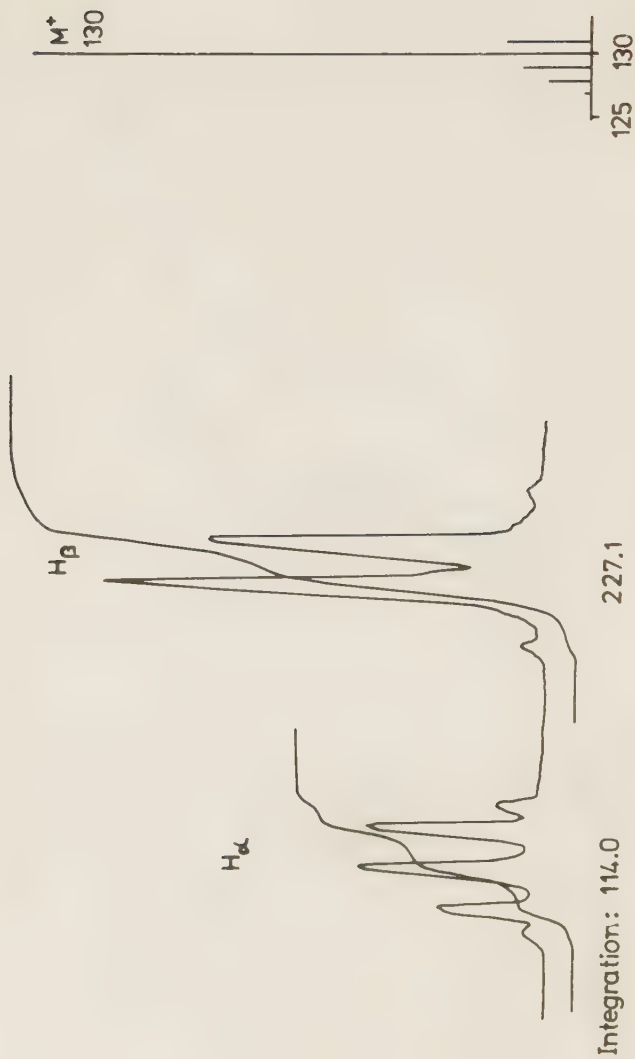


Abb. 24 100 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (links) und Massenspektrum (rechts) von 1,8-Dideuteronaphthalin (33). Die Integration ergibt ein Verhältnis von $\text{H}_\alpha:\text{H}_\beta = 2:4$

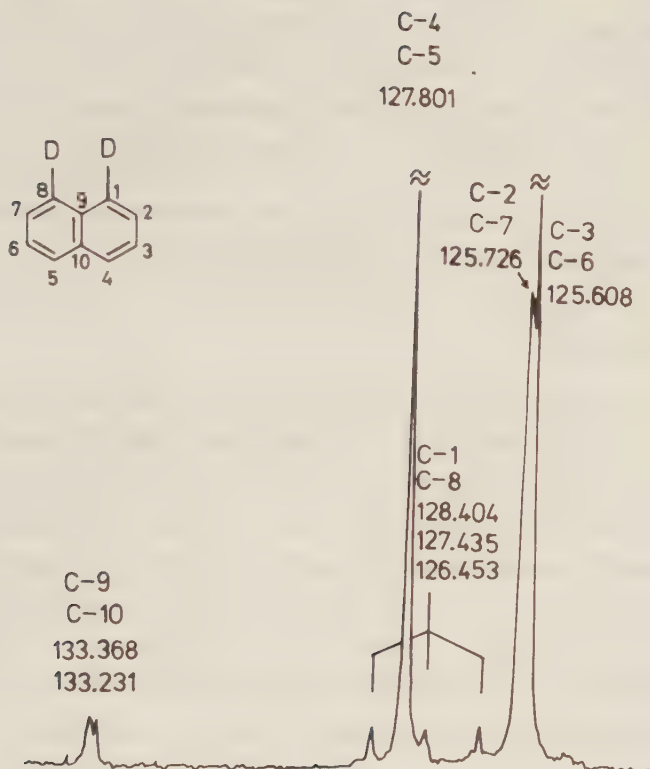


Abb. 25 ^{13}C -NMR-Spektrum von 1,8-Dideuteronaphthalin (33) in CDCl_3 bei 25.2 MHz; protonenrauschentkoppelt; 800 Scans. Wie die Aufspaltung von C-9 und C-10 zeigt, kann nur das 1,8-Derivat vorliegen; bei den 1,4- und 1,5-Isomeren wären C-9 und C-10 identisch

b) Die Reaktion mit CO_2 ergab in sehr guter Ausbeute Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid (35), das durch Vergleich mit authentischer Substanz (durch Oxidation von Acenaphthen hergestellt) identifiziert wurde. Die Methylierung des Silbersalzes führte zum Dimethylester 36, dessen Struktur durch den Schmelzpunkt und durch Spektren abgesichert wurde.

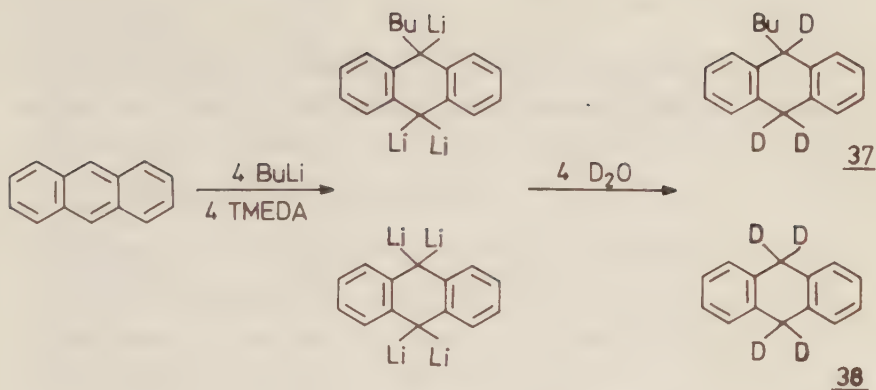
c) Lösen einer Substanzprobe in wenig Methanol und Integrieren des ^1H -NMR-Spektrums ergab den TMEDA-Gehalt.

b) Anthracen

Die am Naphthalinsystem gefundenen Ergebnisse sollten sich auch auf das Anthracen übertragen lassen. Frühere Untersuchungen von Halasa deuteten darauf hin, daß sich hier durch Behandlung mit n-Butyllithium/TMEDA bis zu 10 Lithiumatome einführen lassen, mit einem Maximum bei 4 ⁷⁸). Zunächst wurde versucht, gezielt eine tetralithiierte Stufe zu erhalten.

α) Umsetzung von Anthracen mit n-Butyllithium (siehe Schema 8)

Die Reaktion von Anthracen mit je 4 Äquivalenten n-Butyllithium und TMEDA ergab eine violette Lösung mit fast schwarzem, schmierigem Bodensatz (Hinweis auf eine uneinheitlich verlaufende Reaktion). Derivatisieren mit D_2O und Destillieren des Produkts führte zu zwei Fraktionen, wobei die erste aus tri- und tetradeuteriertem 9,10-Dihydroanthracen (38) und vor allem aus mono-, di- und trideuteriertem 9,10-Dihydro-9-butylantracen (37) bestand. Die zweite Fraktion, von der Menge her ohnehin weniger, konnte nicht eindeutig identi-



Schema 8 Addition von *n*-Butyllithium an Anthracen

ziert werden, sie scheint jedoch aus einem Additionsprodukt von zwei Butyllithium an Anthracen hervorgegangen zu sein. Die Ergebnisse von Halasa konnten also nicht bestätigt werden. Dies mag unter Umständen an den anderen Reaktionsbedingungen liegen; wahrscheinlicher jedoch ist, daß er deuteriertes Dihydroanthracen fälschlicherweise für Anthracen gehalten hat. Die Addition von Ethyllithium/*N,N,N',N'*-Tetramethyl-*o*-phenylen-diamin oder Ethyllithium/THF an Anthracen ist bereits länger bekannt⁹⁷⁾; die photolytische Addition von *n*-Butyllithium in Ether verläuft über das Anthracen-Radikalanion⁹⁸⁾. Eine radikalische Addition könnte im vorliegenden Fall das Entstehen von Dihydroanthracen erklären, jedoch sind auch andere Möglichkeiten denkbar.

B) Umsetzung von 9-Lithioanthracen mit n-Butyllithium

(siehe Schema 9)

Da die Polyolithierung am Anthracen mißlang, mußte als Vorstufe ein Monolithioanthracen gewählt werden. 9-Lithioanthracen (41) (bzw. die Vorstufen 39 und 40) ist relativ leicht zugänglich, daher wurde diese Verbindung als Ausgang genommen.

Bei der Umsetzung von 9-Anthracenyl-triethylzinn (40) (aus der Grignardverbindung von 39 und Triethylzinncchlorid) mit n-Butyllithium/TMEDA erhält man 41 in Form von orangegelben Kristallen. Der Nachweis erfolgte durch Derivatisieren mit D_2O . Das entstandene 42 wurde durch 100 MHz- 1H -NMR und Massenspektrum identifiziert (siehe Abb. 27; zum Vergleich sind in Abb. 26 die Spektren von Anthracen selbst wiedergegeben). Zur Weiterolithierung wurde 41 bei drei verschiedenen Ansätzen mit 1, 2 oder 3 Äquivalenten n-Butyllithium umgesetzt. Nach der Reaktion mit D_2O wurde vom erhaltenen deuterierten Anthracen je ein 100 MHz- 1H -NMR- und ein Massenspektrum aufgenommen (siehe Abb. 28-30). Man erkennt hier sehr schön die regiospezifische Zweitmetallierung, die vermutlich zu einer zweifach überbrückten Spezies führt. Mit einem Überschuß an n-Butyllithium kann teilweise noch ein drittes Lithium eingeführt werden; das NMR-Spektrum zeigt, daß es vor allem in eine α -, daneben auch in eine β -Stellung geht.

Um die Position der beiden Lithiumatome in 1,9-Stellung zu beweisen, wurde eine Probe von 45 mit Kohlendioxid umgesetzt. Da inzwischen 40 ausgegangen war, versuchte ich, 39 direkt

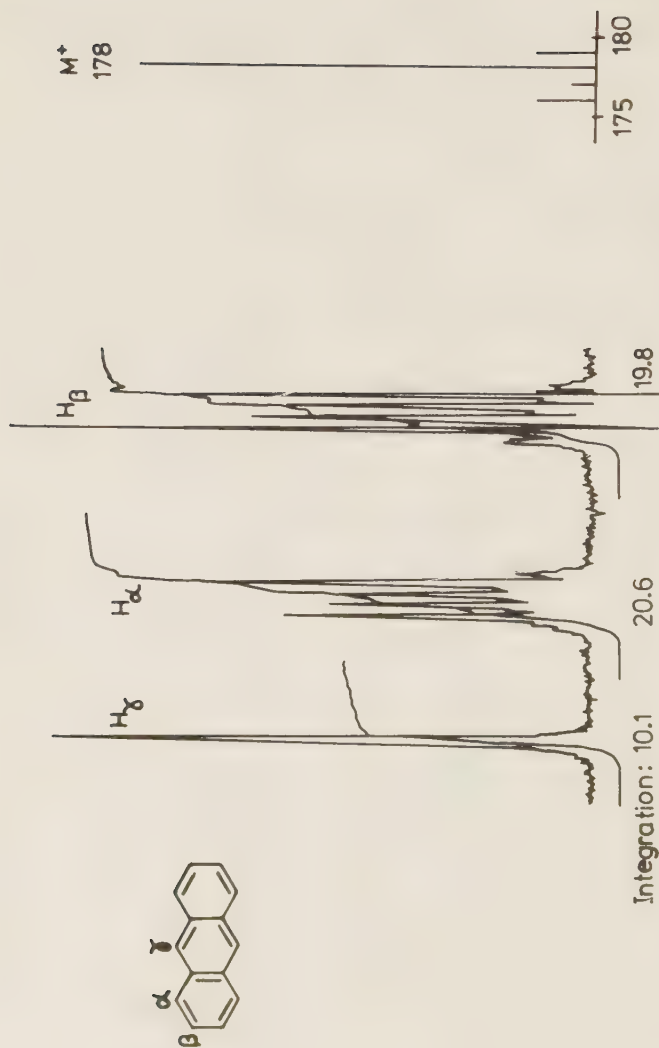


Abb. 26 100 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (links) und Massenspektrum (rechts) von Anthracen.
Die Integration ergibt ein Verhältnis von $\text{H}_\alpha:\text{H}_\beta:\text{H}_\gamma = 4:4:2$

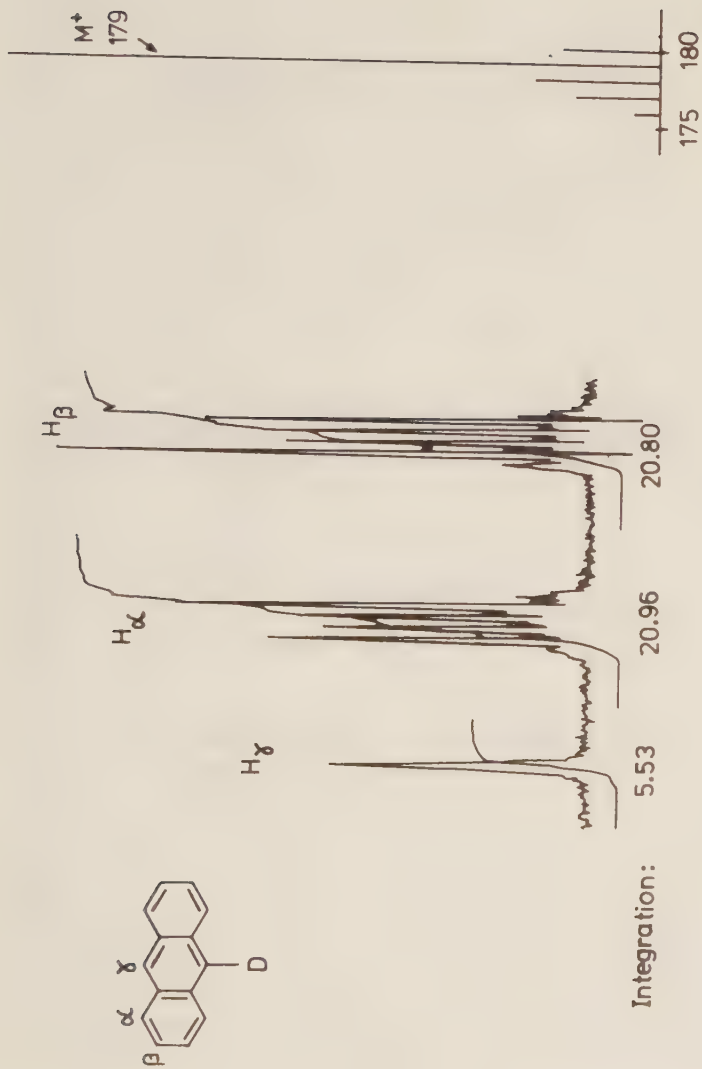


Abb. 27 $100\text{ MHz-}^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (links) und Massenspektrum (rechts) von 9-Deuteroanthracen (42). Die Integration ergibt ein Verhältnis von $\text{H}_\alpha:\text{H}_\beta:\text{H}_\gamma = 4:4:1$

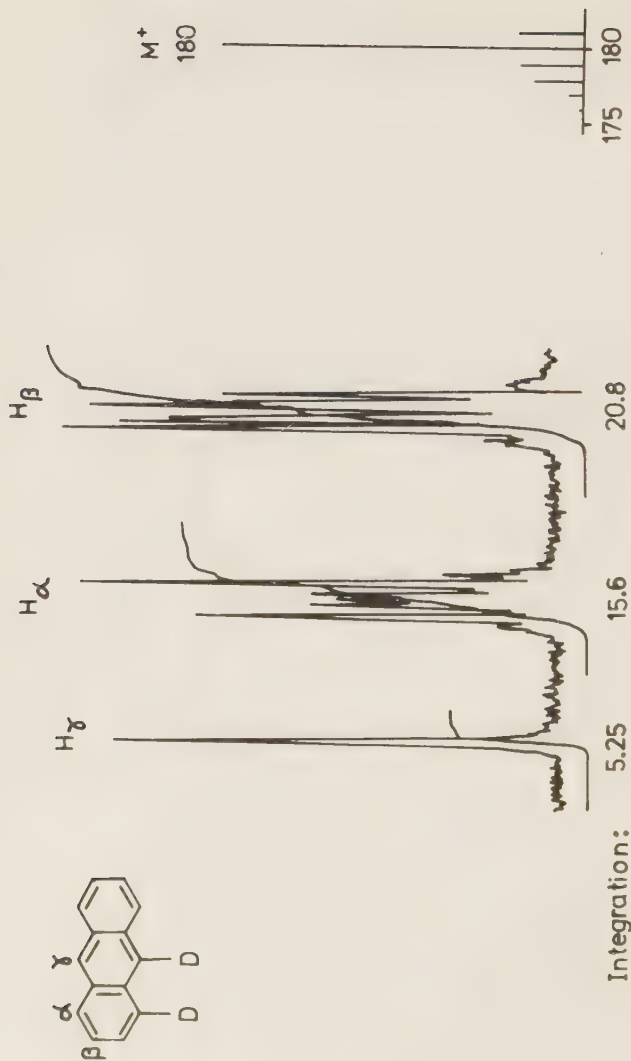


Abb. 28 $100 \text{ MHz-}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (links) und Massenspektrum (rechts) von 1,9-Dideuteroanthracen (46), hergestellt aus 41 mit 1 Äquivalent n-Butyllithium. Die Integration ergibt ein Verhältnis von $\text{H}_\alpha:\text{H}_\beta:\text{H}_\gamma = 3:4:1$

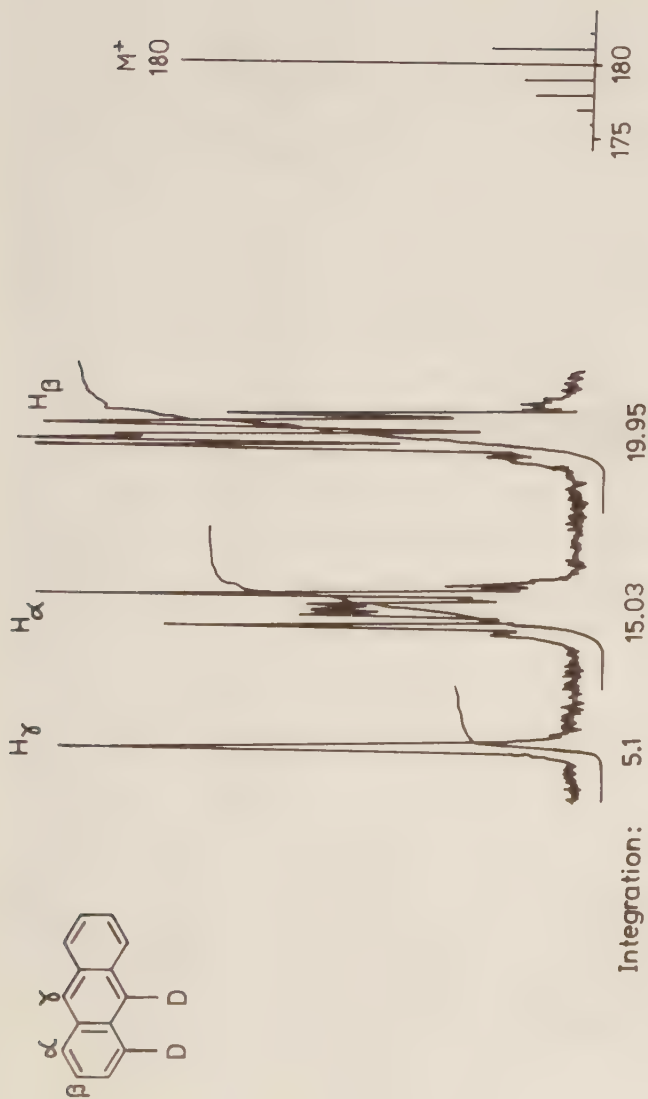


Abb. 29 $100 \text{ MHz-}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (links) und Massenspektrum (rechts) von 1,9-Dideuteroanthracen (46), hergestellt aus 41 mit 2 Äquivalenten n-Butyllithium. Die Integration ergibt ein Verhältnis von $\text{H}_\alpha:\text{H}_\beta:\text{H}_\gamma = 3:4:1$; das Massenspektrum zeigt, daß etwas tri-, aber kein tetradefteriertes Anthracen entstanden ist

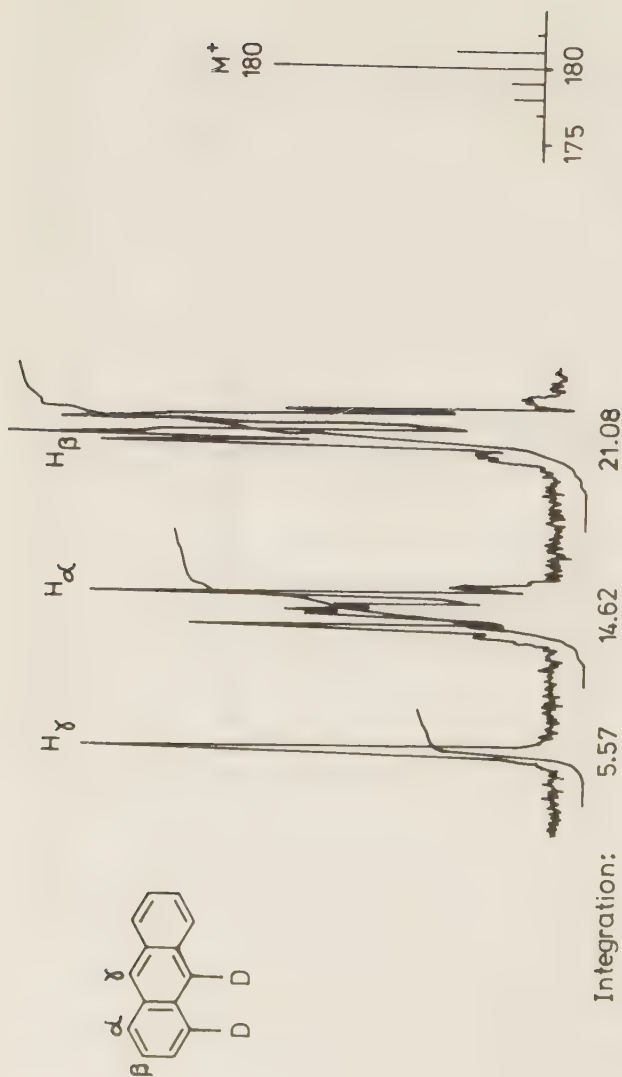


Abb. 30 100 MHz- ^1H -NMR-Spektrum (links) und Massenspektrum (rechts) von 1,9-Dideuteroanthracen (46), hergestellt aus 41 mit 3 Äquivalenten n-Butyllithium. Das Verhältnis von $\text{H}_\alpha:\text{H}_\beta:\text{H}_\gamma = 3:4:1$ stimmt hier nur angenähert; offenbar befindet sich zusätzliches Deuterium in β - und noch mehr in α -Stellung. Im Massenspektrum sieht man eine beträchtliche Menge trideuteriertes, aber wiederum kein tetraedeutertes Anthracen; der kleine Peak bei 182 scheint nur ein ^{13}C -Isotopenpeak zu sein

mit n-Butyllithium in Toluol zu 41 umzusetzen. Durch Derivatisieren mit CO_2 wurde die Bildung von 41 in guter Ausbeute nachgewiesen; es entstand 43, das über seinen Schmelzpunkt und seinen Methylester (44) identifiziert wurde. In einem zweiten Ansatz gleicher Art wurde das entstandene 41 mit nochmals einem Äquivalent n-Butyllithium und zwei Äquivalenten TMEDA behandelt. Die Bildung von 45 wurde hier durch Umsetzung mit CO_2 bewiesen: als Reaktionsprodukte wurden das Anhydrid 47 isoliert neben verhältnismäßig viel schmieriger Säure, die dem ^1H -NMR-Spektrum zufolge eine Dihydroanthraceneinheit und Butylgruppen enthielt. Offenbar geht die direkte Umsetzung von 39 zu 41 unter diesen Bedingungen nicht so glatt vor sich; entweder war die Reaktion auch nach 5 Stunden noch nicht vollständig oder das entstandene Butylbromid konnte nicht völlig entfernt werden. Durch Zugabe eines geeigneten Aminliganden und Filtrieren nach der Reaktion könnte man diese Schwierigkeit zwar umgehen, wegen der Schwerlöslichkeit von 39 in Petrolether erfordert es dann aber großes Fingerspitzengefühl, den Brom-Lithium-Austausch unter Bedingungen ablaufen zu lassen, bei denen eine nachfolgende Koppelung vermieden wird.

c) Inden, Fluoren, 1-Methylnaphthalin

Die dirigierende Wirkung eines organisch gebundenen Lithiumatoms sollte auch an Kohlenwasserstoffen getestet werden, die durch Butyllithium leicht metalliert werden können. Inden und Fluoren werden leicht am Fünfring deprotoniert;

1-Methylnaphthalin wurde in einem Vorversuch unter den üblichen Reaktionsbedingungen lithiiert und mit CO_2 zu 1-Naphthylessigsäure als Hauptprodukt umgesetzt. Die Versuchsergebnisse im einzelnen:

Inden: Metallierung mit je einem Äquivalent n-Butyllithium und TMEDA führte nach Carboxylierung zu Indenyl-3-carbonsäure in guter Ausbeute. Mit je 2 bzw. je 3 Äquivalenten n-Butyllithium/TMEDA wurde ein rotbrauner Teer erhalten, nach dessen Abtrennung Indenyl-3-carbonsäure in mäßiger Ausbeute aus der Mutterlauge kristallisierte.

Fluoren: Metallierung mit je einem Äquivalent n-Butyllithium und TMEDA ergab nach Carboxylierung Fluorenyl-9-lithiocarboxylat in sehr guter Ausbeute. Wenn man dieses Salz weiter lithiierte und abermals carboxylierte, trat offenbar eine Reaktion ein; nach Ansäuern ließ sich jedoch nicht die Malonsäure, sondern nur Fluorenyl-9-carbonsäure in sehr guter Ausbeute isolieren (ein 9,9'-Dilithiofluoren könnte also nach dieser Methode nicht nachgewiesen werden). Diese wurde mit NaOH/Luftsauerstoff zu Fluorenon oxidiert⁹⁹⁾. Umsetzung von Fluoren mit je 4 Äquivalenten n-Butyllithium/TMEDA ergab nach Carboxylieren ein Gemisch von Säuren, das genauso mit NaOH/Luftsauerstoff in guter Ausbeute zu Fluorenon reagierte; aus der Lösung konnte mit Säure eine geringe Menge eines grauen Pulvers gefällt werden (möglicherweise ein Gemisch von Fluorenoncarbonsäuren; die Farbe spricht jedoch dagegen), aus dem sich durch Umkristallisieren keine definierte Verbindung isolieren ließ.

1-Methylnaphthalin: Wie die Umsetzung mit je 1 Äquivalent n-Butyllithium und TMEDA zeigte, trat das Lithium vor allem in die Methylgruppe ein; daneben mußten jedoch auch beachtliche Anteile von kernsubstituierten Produkten entstanden sein. Mit je 2 Äquivalenten n-Butyllithium/TMEDA wurde nach der Carboxylierung ein Harz erhalten, dessen Aufarbeitung sich als unmöglich erwies.

In allen drei Fällen ist also zwar in verschiedenem Umfang Polylithiierung eingetreten, doch führte diese zu einem Gemisch verschiedenster Verbindungen. Das erste eingeführte Lithium übt hier also keine dirigierende Wirkung aus.

d) Diskussion (MNDO-Berechnungen durchgeführt von Dr. T. Clark)

Unsere^{90,100)} und andere Arbeiten^{47,101,102)} deuten darauf hin, daß es eine Reihe von Monolithiumverbindungen gibt, die mit einem zweiten Molekül n-Butyllithium streng regiospezifisch unter Bildung einheitlicher dilithiierter Produkte reagieren. Im vorigen Abschnitt wurde am Beispiel von Biphenyl und 2-Lithiobiphenyl die regiospezifische Lithiierung durch sterische Gegebenheiten im intermediären Assoziat mit n-Butyllithium erklärt. Der sterische Faktor kann jedoch nur zum Tragen kommen, wenn der elektronische Faktor dem nicht entgegensteht. Wir haben deshalb für eine Reihe von Monolithioverbindungen semiempirische MNDO-Berechnungen durchgeführt, um zu prüfen, ob sich mit Hilfe der PMO-Methode¹⁰³⁾ die Position der Zweitmetallierung voraussagen läßt. Die an 2-Lithio-

biphenyl und 1-Lithionaphthalin gewonnenen Ergebnisse seien hier wiedergegeben.

2-Lithiobiphenyl: Die MNDO-optimierte Geometrie von 2-Lithiobiphenyl⁹⁰⁾ ist in Abb. 31 zusammen mit den MO-Koeffizienten des tiefsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) an den verschiedenen Wasserstoffatomen wiedergegeben. Wie bereits u. a. von Fukui¹⁰³⁾ gezeigt, sollte dieses Orbital für die Reaktion mit Nucleophilen maßgebend sein. West und Jones¹⁰⁴⁾ haben solche Metallierungen als elektrophile Reaktionen der Monolithioverbindung charakterisiert. Obwohl MNDO als SCF-Methode für solche Betrachtungen, die auf Einelektronenmethoden basieren, strenggenommen nicht geeignet ist, liefert es trotzdem richtige Voraussagen. So ist aus Abb. 31 deutlich zu sehen, daß der LUMO-Koeffizient des einen ortho-Wasserstoffatoms, das direkt mit Lithium wechselwirken kann, um den Faktor 10 größer ist als alle anderen. Eine APS-Populationsanalyse¹⁰⁵⁾ zeigt, daß die C-H-Bindung dort um fast 10% schwächer ist als alle anderen und daß es eine beträchtliche Bindungsordnung zwischen Lithium und dem ortho-Wasserstoffatom gibt. Diese Art der C-Li-H-Überbrückung ist schon experimentell bekannt^{16,106)} (siehe auch Lit. 107), wird durch MNDO jedoch etwas überbetont¹⁰⁸⁾. Im Falle von 2-Lithiobiphenyl wird jedenfalls für das Monomere die Stelle der Zweitmetallierung durch MNDO-Berechnungen eindeutig vorhergesagt. Strenggenommen hätten die Berechnungen am Assoziat mit n-Butyllithium durchgeführt werden müssen, doch liegen in diesem Fall die Verhältnisse wahrscheinlich ähnlich.

1-Lithionaphthalin, das auch als Modell für 9-Lithioanthracen dient, zeigt nicht die erwartete Aktivierung des Wasserstoffs in Position 8. Das LUMO und das nächste unbesetzte MO ($\text{LUMO} + 1$) sind π -Orbitale und haben deshalb fast keine Koeffizienten für die Wasserstoffatome. Das $\text{LUMO} + 2$ zeigt keine besondere Aktivierung der Position 8 und sagt eine Zweitmetallierung in Position 2 voraus. Üblicherweise liegen Aryllithiumverbindungen jedoch als Dimere vor^{20,21}); wir haben deshalb einen Komplex zwischen 1-Lithionaphthalin und Methyllithium als Modell sowohl für ein Dimeres als auch für einen der Zweitmetallierung vorausgehenden Komplex zwischen Metallierungsmittel und Substrat berechnet. Die LUMO-Koeffizienten für diesen Komplex zeigen die erwartete Aktivierung des Wasserstoffatoms in Position 8 (Abb. 32). Daß die Bildung eines gemischten Assoziats nicht einfach eine Arbeitshypothese ist, ersieht man aus der Tatsache, daß der TMEDA-Komplex des 1-Lithionaphthalins, der in Petrolether sehr schwer löslich ist, bei Zugabe der stöchiometrischen Menge an n-Butyllithium unter Erwärmung vollkommen in Lösung geht. Im Unterschied dazu reagieren Fluorenyllithium (Abb. 7), Indenyllithium (Abb. 6) und 1-Lithiomethylnaphthalin (Struktur wohl analog zu Benzylolithium^{26d}) als TMEDA-Komplexe nicht regiospezifisch mit n-Butyllithium, da sie als Monomere koordinativ abgesättigt sind und keine Neigung zur Bildung eines gemischten Assoziats besitzen, es sei denn ein TMEDA-Stickstoff würde verdrängt werden, was sehr unwahrscheinlich ist, da der Chelateffekt dem entgegensteht. Das Arbeiten ohne Lewis-Donor

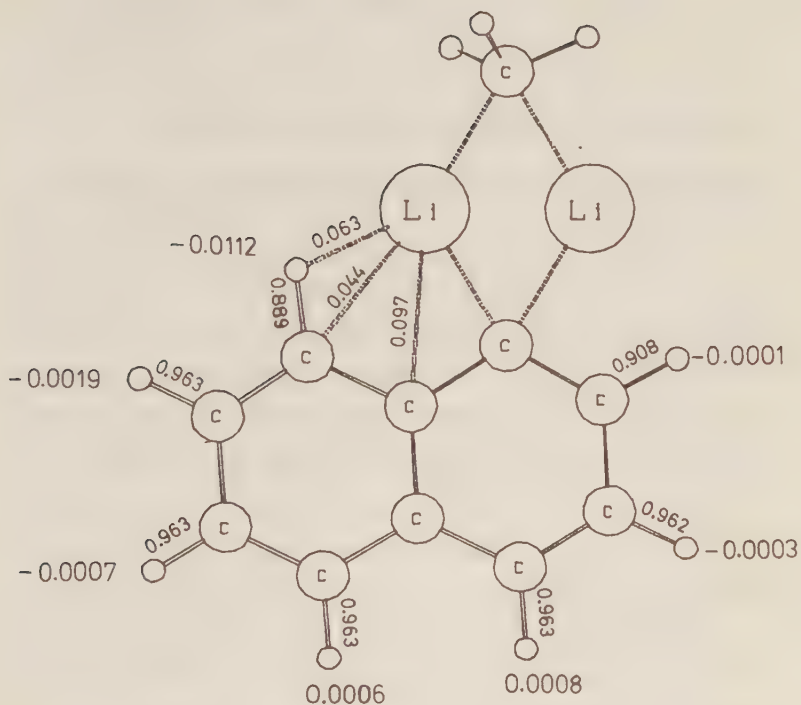


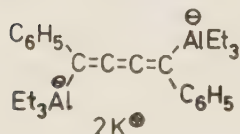
Abb. 32 MNDO-optimierte Geometrie des Assoziats aus 1-Lithionaphthalin und Methyllithium. Die großen Ziffern geben die LUMO-Koeffizienten an den verschiedenen Wasserstoffatomen wieder; die kleinen Ziffern geben die Bindungsordnungen an

oder die Verwendung eines einzähnigen Liganden könnte hier zu anderen Ergebnissen führen.

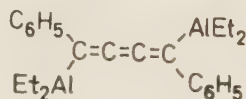
5. HERSTELLUNG UND UMSETZUNG LITHIIERTER BUTATRIENE

- a) Addition von Lithium an 2,2,7,7-Tetramethyl-3,5-octadiin
(siehe Schema 10)

Auf der Suche nach einem 1,4-Dilithiobutatrien war durch eine Veröffentlichung bereits der Weg gewiesen. Hoberg hatte Diphenylbutadiin mit Kalium in Gegenwart von Trimethylaluminium umgesetzt und den Bis-atkomplex XXV erhalten, dessen Umsetzung mit Trimethylchlorsilan das Bis(diethylalumino)butatrien XXVI ergab¹⁰⁹⁾.



XXV

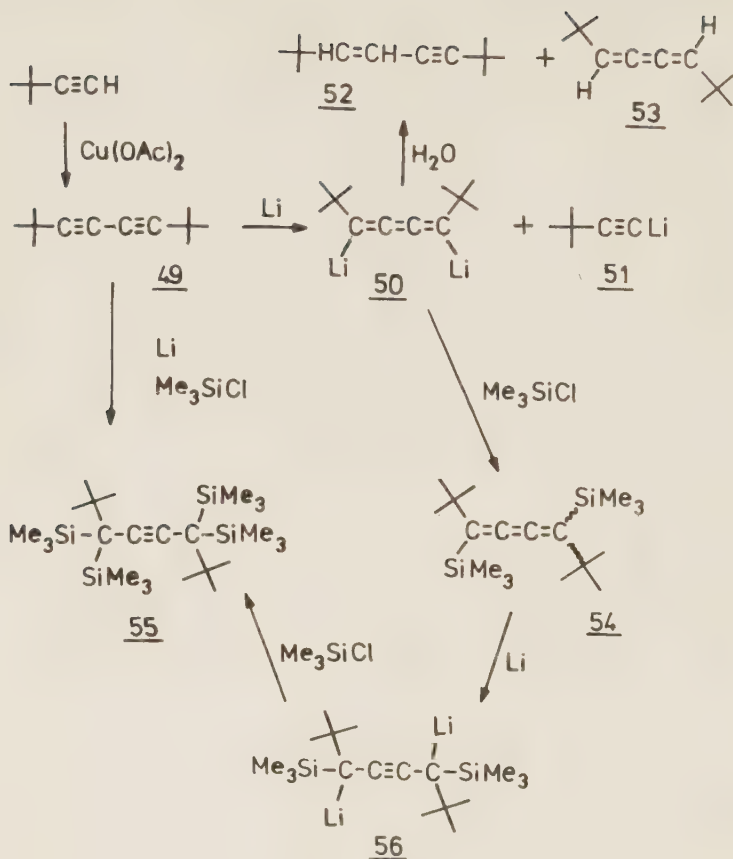


XXVI

Mit Lithium in Ether polymerisiert Diphenylbutadiin nur¹¹⁰⁾; die Polymerisation, die wohl durch das Radikalanion¹¹¹⁾ eingeleitet wird, wird unterbunden, wenn dieses mit AlEt_3 komplexiert wird. Wegen der schützenden Wirkung von tertiären Butylgruppen wurde zunächst das Diin 49 untersucht.

Bei der Umsetzung von 49 mit Lithium war die Wahl des Lösungsmittels entscheidend. Vorversuche, die unter Verwendung von

Diethylether durchgeführt wurden, ergaben als Hauptreaktion eine Aufspaltung des Moleküls zu 1-Lithio-3,3-dimethylbutin (51) mit stark wechselnder, aber stets geringer Ausbeute an Butatrien 50. Bei Verwendung von THF waren die Verhältnisse umgekehrt; hier entstand 50 in guter Ausbeute, während das Spaltungsprodukt, wenn überhaupt, nur in geringer Menge vorlag. Die Lithiumverbindung konnte kristallin gewonnen werden, wenn man das Lösungsmittel zum Teil abzog und durch Petrol-ether ersetzte; in der Kühltruhe schied sich 50 in Form von regelmäßigen, rubinroten Kristallen ab. Diese lieferten im ^{13}C -NMR-Spektrum (siehe Abb. 33) einen Satz von Signalen, der entweder zu einem einzigen geometrischen Isomeren oder zu einem schnell equilibrierenden cis-trans-Gemisch gehört; bei -80°C ließ sich keine signifikante Veränderung feststellen. Bemerkenswert ist, daß das Signal des lithiumtragenden Kohlenstoffs (C_α der Butatrieneinheit) gegenüber der protonierten Stammverbindung um 78.8 ppm nach tiefem Feld verschoben ist (siehe Tab. 4), was in der Größenordnung dessen liegt, was bei der Lithiierung von sp^2 - oder sp -hybridisiertem Kohlenstoff gefunden wurde^{30,39a,70a}). Dies spricht nicht gerade für rein ionischen Charakter; auch die starke Linienverbreiterung läßt auf einen kovalenten Beitrag zur Bindung schließen. Die C_β -Atome zeigen wenig Wechselwirkung mit dem Lithium (scharfes Signal); immerhin erscheinen sie jedoch noch um 13.4 ppm in die "falsche" Richtung verschoben. Die Ausbeute an 50 ist direkt nach dem Abfiltrieren vom überschüssigen Lithium recht gut, was durch Derivatisieren mit

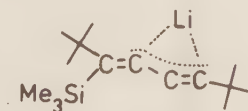


Schema 10 Addition von Lithium an das Diinsystem von 49
 und Folgereaktionen

Tab. 4 ^{13}C -NMR-Daten von $\text{RR}'\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CRR}'$

	C_α	C_β	
$\text{R} = \text{R}' = \text{H}$	118.0	171.1	siehe Lit. 112
$\text{R} = \text{tert.Bu}; \text{R}' = \text{H}$ (trans)	118.2	160.6	siehe Lit. 113
$\text{R} = \text{tert.Bu}; \text{R}' = \text{Li}$	197.0	173.4	
$\text{R} = \text{tert.Bu}; \text{R}' = \text{SiMe}_3$	138.8	172.4	} cis-trans-Isomere
	137.9	172.0	
$\text{R} = \text{R}' = \text{SiMe}_3$	157.17	207.03	siehe Lit. 114

Trimethylchlorsilan zu 54 (68% cis-trans-Gemisch) nachgewiesen wurde. Löst man auskristallisiertes 50, das der Röntgenstrukturanalyse zufolge (siehe unten) aus dem cis-Isomeren besteht, in THF und derivatisiert mit Trimethylchlorsilan, so wird das gleiche cis-trans-Gemisch erhalten. Eine elektrophile Reaktion an einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff verläuft unter Erhaltung der Konfiguration¹¹⁵⁾, daher muß die Isomerisierung entweder schon beim gelösten 50 oder beim Zwischenprodukt XXVII eingetreten sein. Alkylsubstituierte Vinylverbindungen sind konfigurationsstabil¹¹⁶⁾; tragen sie jedoch eine Phenylgruppe in α -Stellung, so isomerisieren sie umso leichter, je besser das verwendete Lösungsmittel das



XXVII

Lithiumatom solvatisieren kann¹¹⁵⁻¹¹⁷⁾. Verläuft die Isomerisierung über das Anion, so kann das nichtbindende Elektronenpaar, das im Übergangszustand p-Charakter besitzt, in die Phenylgruppe delokalisiert werden. Ein analoger Fall liegt beim Dilithiobutatriensystem vor: das entsprechende Dianion ist mesomeriestabilisiert und 50 müßte ähnlich schnell isomerisieren wie α -Phenylvinyl-Lithiumverbindungen, wo man bei NMR-Untersuchungen in einem breitgefächerten Temperaturbereich Koaleszenzphänomene beobachten kann^{117f)}. Eine systematische Untersuchung von 50 und XXVII wurde bisher noch nicht durchgeführt.

Da bei der Herstellung von 50 nach Abtrennen der Kristalle in der Mutterlauge immer noch eine beträchtliche Menge des Dilithiobutatriens neben dem Spaltprodukt 51 vorhanden war, wurde diese mit einer wäßrigen KHSO_4 -Lösung derivatisiert, um 50 durch diese Umsetzung weiter zu charakterisieren. Die Aufarbeitung zeigte, daß nicht das erwartete Butatrien 53, sondern ausschließlich das isomere Enin 52 entstanden war. Es ist bisher ungeklärt, ob 52 schon das Primärprodukt ist, oder ob zunächst das Butatrien entsteht, das unter dem Einfluß der Säure umlagert. Das KHSO_4 sollte das entstehende Lithiumhydroxid sofort binden, um eine basisch katalysierte Umlagerung auszuschließen. In einem zweiten Versuch wurde ohne KHSO_4 gearbeitet; neben 52 entstanden einige Prozent Butatrien 53. Man kann wohl annehmen, daß zunächst abhängig vom Raumbedarf des Protonierungsmittels ein Gemisch von 52 und 53 entsteht, wobei sich das Butatrien danach, am ehesten

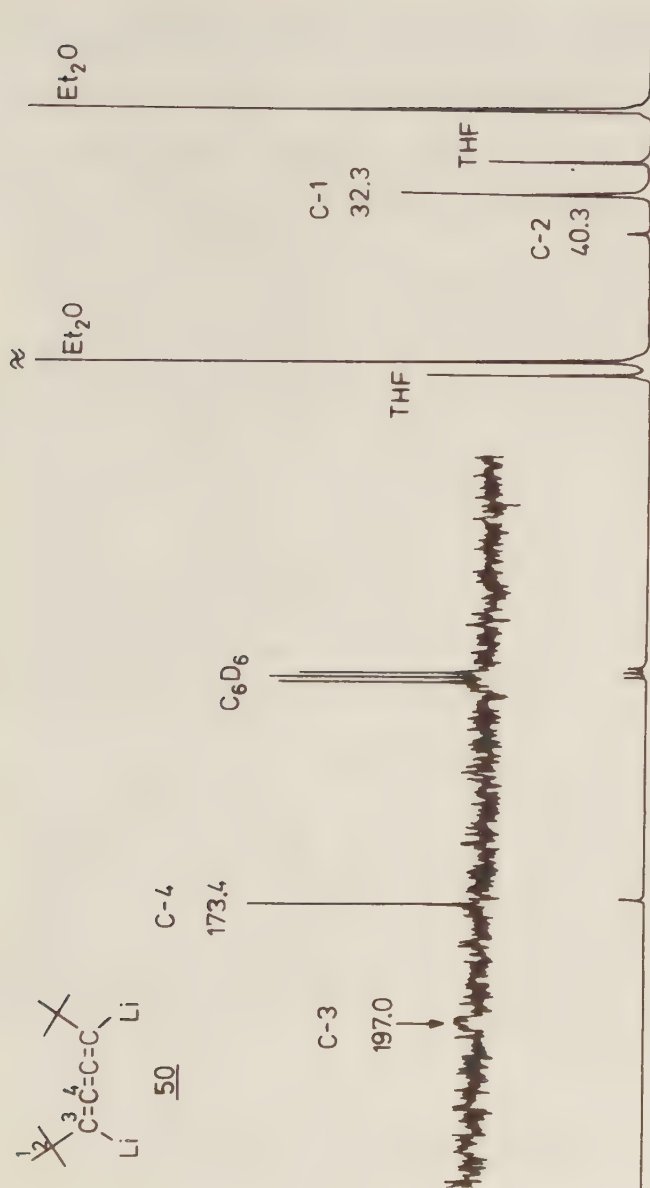


Abb. 33 ^{13}C -NMR-Spektrum des Dilithiobutatrien 50/THF-Komplexes in Ether bei 25.2 MHz;

Raumtemperatur; protonenrauschentkoppelt. Lock und Standard: C₆D₆; chemische

Verschiebung gegen TMS angegeben

durch Säurekatalyse, in das Vinylacetylen umlagern kann, nie umgekehrt. Die Verwendung sterisch gehinderter Alkohole wäre sicher aufschlußreich¹¹⁸⁾.

Die Reaktion von Lithium mit 49 ist nicht auf andere Diene übertragbar. Bis(trimethylsilyl)butadiin¹¹⁹⁾ reagierte zwar wesentlich leichter, es ließ sich jedoch auch bei Variation des Lösungsmittels kein Butatrien isolieren, sondern stets nur das Spaltungsprodukt (Bis(trimethylsilyl)acetylen nach Derivatisieren) und ziemlich viel Polymeres. Diphenylbutadiin in Ether war schon untersucht worden¹¹⁰⁾; auch in THF entstand nur Polymeres. Diese Ergebnisse lassen sich mechanistisch deuten.

Die Addition von Lithium verläuft immer stufenweise. Zunächst bildet sich ein Radikalanion, das dimerisieren kann. Die Dimerisierung wird durch ein unpolares Lösungsmittel erleichtert, da hier die negative Teilladung des organischen Rests geringer ist. Zwei sich von 49 herleitende Radikalanionen können aus sterischen Gründen am ehesten in β -Stellung verknüpft werden. Dieses Dimere ist möglicherweise in der Lage, unter Rückbildung von 49 zwei Moleküle des Acetylenids 51 zu eliminieren. Löst man reines 50 in Petrolether, so wird nach dieser Deutung durch Spuren von Sauerstoff, die immer zugegen sein können, etwas Radikalanion erzeugt, das nach Dimerisieren und Zerfall Diin 49 liefert, welches mit 50 wieder zum Radikalanion synproportioniert.

Ähnlich ist die Reaktion bei der Umsetzung von Bis(tri-

methylsilyl)butadiin mit Lithium. Durch den größeren Umfang des Siliciumatoms sind die Wasserstoffatome weiter nach außen gerückt; eine Verknüpfung des Radikalanions ist nun auch in α -Stellung möglich, zumal das ungepaarte Elektron hier seine höchste Dichte besitzt (vgl. die ESR-Untersuchungen am ähnlichen 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien¹²⁰⁾). Die Polarisierbarkeit des Radikalanions ist wegen des Siliciums höher, daher kann es leichter dimerisieren als die tert. Butyl-Verbindung; aus diesem Grund läßt sich kein monomeres Produkt erhalten. Verknüpfung in β -Stellung führt zu Spaltung; Verknüpfung in α -Stellung ergibt Polymeres; beide Reaktionswege lassen sich etwa in gleichem Umfang beobachten. Bei der Umsetzung von Diphenylbutadiin treten sterische Gesichtspunkte ganz zurück; das Radikalanion reagiert dort ab, wo die Spin-elektronendichte am höchsten ist (in α -Stellung); es kann dabei nicht nur mit einem Teilchen gleicher Art kombinieren, sondern auch mit der Ausgangssubstanz (Radikalkettenmechanismus).

Die Bildung des Spaltprodukts 51 ist jedoch auch auf andere Weise vorstellbar. Führt man MNDO-Berechnungen an dimerem, unsolvatisiertem 50 durch, bei dem alle vier Lithiumatome willkürlich in die gleiche Ebene wie die Butatrieneinheiten gelegt wurden, so zerbricht das Molekül bei der Optimierung unter Bildung von 51 ¹²¹⁾. Dieses vorläufige Ergebnis müßte erst durch genauere Rechnungen verifiziert werden.

b) Röntgenstrukturanalyse von 3,6-Di(lithio-THF)-2,2,7,7-tetramethyl-3,4,5-octatrien (50)

Von der ausgezeichnet kristallisierenden Verbindung 50 wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. In Kurzform seien die wichtigsten Daten wiedergegeben¹²²⁾:

Raumgruppe $P2_1/c$

Anzahl der Reflexe: 4826; Lösung mit 2586 ($2\theta \leq 45^\circ$)

Zahl der Variablen: 291

Zahl der bisher gefundenen H-Atome: 10

Aufnahmetemperatur: -100°C

Zellparameter: $a = 1115.0 \text{ ppm}$ $\alpha = 90^\circ$

$b = 1717.7 \text{ ppm}$ $B = 142.296^\circ$

$c = 1816.2 \text{ ppm}$ $\gamma = 90^\circ$

Da im Dimeren jeweils zwei tert. Butylgruppen und zwei THF-Moleküle fehlgeordnet sind, ist der Verfeinerungsfaktor nur mäßig ($R = 12.1\%$).

Die Struktur läßt folgende Interpretation zu:

1) Die beiden organischen Reste im Dimeren sind deutlich als Butatrieneinheiten zu erkennen. Das ungesättigte System ist annähernd linear, wobei die Bindungswinkel an C1A und C4A auf eine sp^2 -Hybridisierung hindeuten (siehe Abb. 34). Vergleicht man mit den experimentell bestimmten C-C-Bindungsabständen unmetallierter Butatriene¹²³⁾, so lassen sich keine signifikanten Unterschiede feststellen; zwar ist die Bindung zwischen C2A und C3A nicht so extrem verkürzt wie

in anderen Butatrienen, angesichts der hohen Standardabweichung lassen sich daraus jedoch keine sicheren Schlüsse ziehen. Eine simple MO-Betrachtung für das Dianion läßt zwei Extremfälle unterscheiden:

a) C1 und C4 sind sp-hybridisiert: man erhält eine lineare Anordnung R-CCCC-R; die Bindungen C1-C2 und C3-C4 werden im Vergleich zur Stammverbindung verkürzt und C2-C3 verlängert.

b) C1 und C4 sind sp^2 -hybridisiert: die Winkel an diesen Atomen betragen ca. 120° ; die Verkürzung von C1-C2 und C3-C4 sowie die Verlängerung von C2-C3 sind nicht so stark wie im Fall a). Daneben ist die C_4 -Einheit etwas gewinkelt.

Betrachtet man den organischen Teil von 50, so liegt hier der Fall b) vor. Eine Umhybridisierung beim Metallieren (Fall a)) ist MO-Berechnungen zufolge zumindest bei Allenen energetisch ungünstig, sofern man zum freien Anion übergeht, tritt jedoch ein, wenn ein $Li^\oplus$ zwischen C1 und C3 überbrückt¹²⁴⁾, was hier nicht der Fall ist. Man kann sich die Struktur so veranschaulichen, daß man von einem Dianion ausgeht, das die beiden negativen Ladungen in sp^2 -Orbitalen enthält. Deren Energieabsenkung tritt in erster Linie durch elektrostatische und charge-transfer-Wechselwirkung mit einem $Li^\oplus$ ein und erst in zweiter Linie durch Kombination mit dem in der gleichen Ebene liegenden π -System an C2 und C3 (sichtbar an der geringen Winklung an diesen Atomen).

2) Von den vier Lithiumatomen im Dimeren sind jeweils zwei identisch, unterscheiden sich aber von den anderen. Li2 und

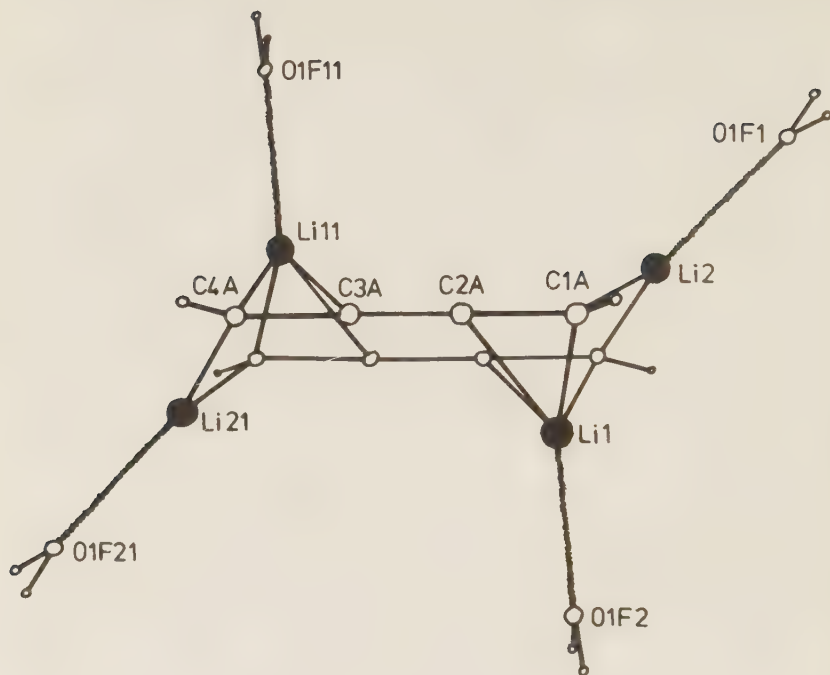


Abb. 34 Mit MNDO berechnete Struktur des Dimeren von 50
 (mit 4 H_2O solvatisiert; Berechnung durchgeführt
 von Dr. A.J. Kos). Die berechnete Struktur stimmt
 im großen und ganzen mit der röntgenographisch
 gefundenen überein; sie kann zur Veranschaulichung
 der folgenden Abbildungen dienen

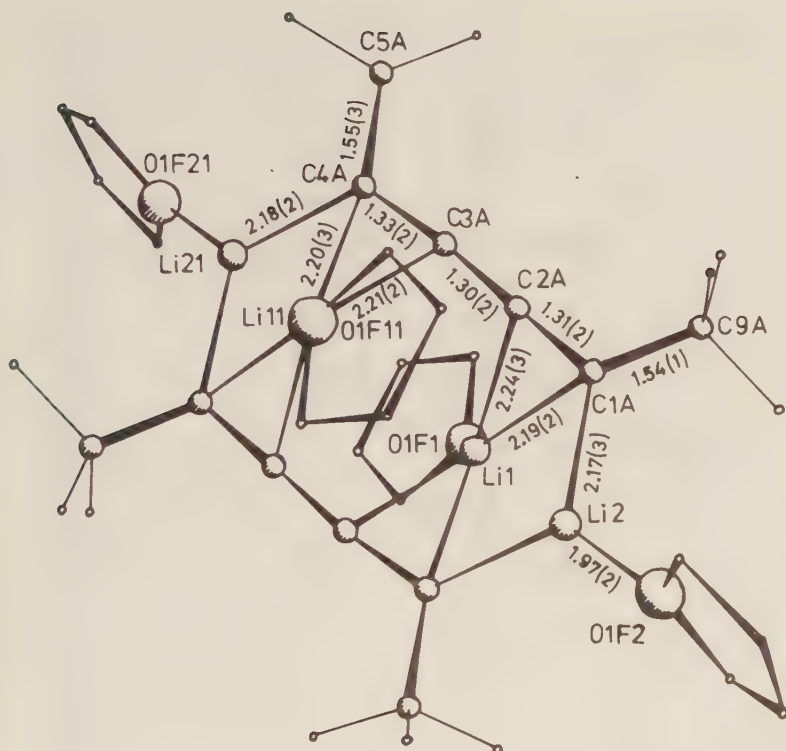


Abb. 35 Röntgenographisch gefundene Struktur des Dimeren von 50, mit 4 THF solvatisiert. Die wichtigsten Abstände (Å) sind mit den geschätzten Standardabweichungen (in Klammern) angegeben. Weitere Abstände (Å) und Winkel (°):

Li1 O1F1	1.91(2)		
C1A C2A C3A	177(1)	C5A C4A C3A	118(1)
C2A C3A C4A	173(1)	C5A C4A Li21	120(1)
C9A C1A C2A	116(1)	C3A C4A Li21	118(1)
C9A C1A Li2	120(1)	Li11 C4A Li21	67.8(9)
C2A C1A Li2	121(1)	Li11 C4A C3A	73(1)
Li1 C1A Li2	68(1)	Li11 C3A C4A	72(1)
Li1 C1A C2A	75.8(8)		
Li1 C2A C1A	70.6(8)		
Li1 O1F1 C1F1	120(1)	Li2 O1F2 C1F2	125.1(7)
Li1 O1F1 C4F1	120(1)	Li2 O1F2 C4F2	124(1)
C1F1 O1F1 C4F1	109(1)	C1F2 O1F2 C4F2	110.2(9)
Σ	349(2)	Σ	359.3(15)

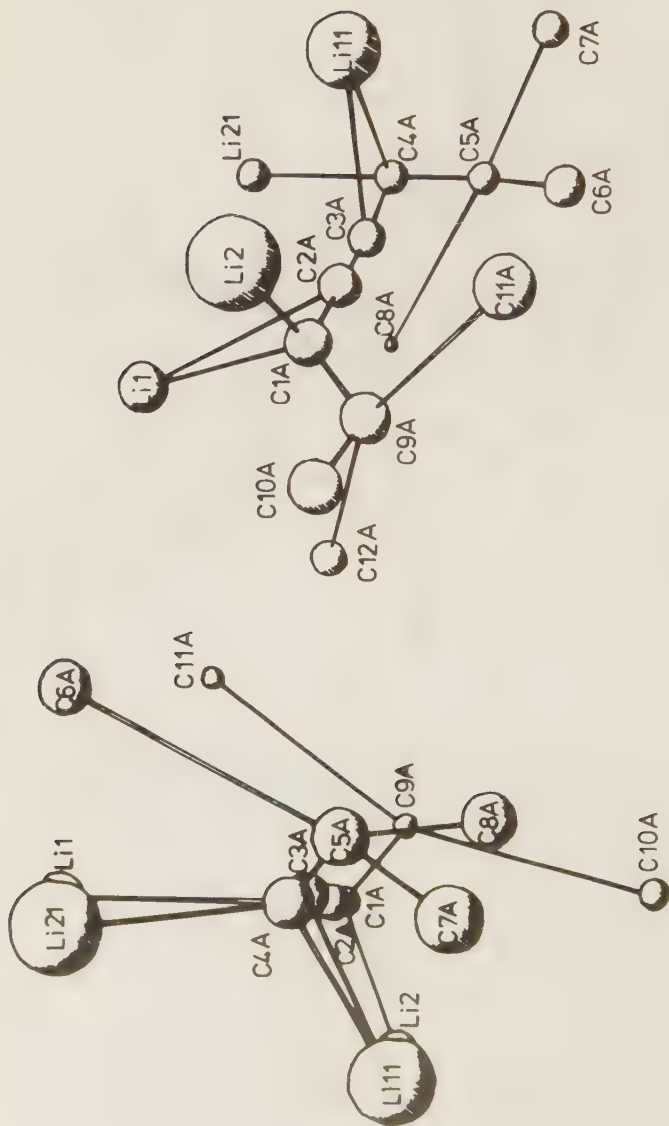


Abb. 36 Monomere Butatrieneinheit aus 50 mit den vier Lithiumatomen des Dimeren. Links sieht man besonders deutlich die nahezu lineare Anordnung der ungesättigten Kohlenstoffatome. Die Lithiumatome liegen in einer Ebene; sie sind in Form einer Raute angeordnet

Li21 sind offenbar sp^2 -hybridisiert und bilden mit je zwei sp^2 -Kohlenstofforbitalen (sicher sehr stark polare) 6-Bindungen aus. Zusätzlich sind sie durch je einen THF-Sauerstoff komplexiert. Li1 und Li11 weisen kompliziertere Bindungsverhältnisse auf; der THF-Sauerstoff tritt mit den p_z - und s-Orbitalen des Lithiums in Wechselwirkung, während die p_z -Orbitale der vier benachbarten Butatrienkohlenstoffatome mit p_x und p_y des Lithiums eine Bindungsbeziehung eingehen können. Gleichzeitig ist das Metall etwas in Richtung auf den Kohlenstoff mit der größten negativen Teilladung (C_α) verschoben. Auch die Verteilung der Lithiumatome jeweils oberhalb und unterhalb der durch die ungesättigten Einheiten definierten Ebene, wodurch deren elektrostatische Abstoßung minimalisiert wird, läßt auf weitgehend ionischen Aufbau schließen, wobei auch die Möglichkeit eines kovalenten Bindungsanteils zwischen Li1 und Li2 bzw. Li11 und Li21 in Betracht gezogen werden muß.

c) Reduktive Silylierung von 2,2,7,7-Tetramethyl-3,5-octadiin
(siehe Schema 10)

Da das Butatrien 54 aus dem Diin 49 über die Lithiumverbindung 50 zwar in guter Ausbeute, aber mit einigem präparativen Aufwand zugänglich ist, wurde ausprobiert, ob sich die Reaktion auch im Eintopfverfahren durchführen läßt, was erheblich weniger Geschicklichkeit erfordern würde. Nachdem 49 mit der stöchiometrischen Menge Lithium und einem Überschuß an Trimethylchlorsilan in THF bei -20°C bis zur Auflösung des

Metalls reagiert hatte, wurde durch fraktionierte Kristallisation jedoch 55 in guter Ausbeute erhalten; die Hälfte des eingesetzten 49 wurde zurückgewonnen. Die Reaktion verlief sicher so, daß jeder Elektronenübertragung eine Umsetzung mit Trimethylchlorsilan folgte, worauf wieder ein Elektron aufgenommen wurde und so fort; 54 trat wohl als Zwischenprodukt auf; da es nicht faßbar war, muß es eine deutlich höhere Elektronenaffinität als 49 besitzen.

Das mit 55 eng verwandte 1,1,1,4,4,4-Hexakis(trimethylsilyl)-2-butan ist bereits 1968 von Gilman auf ähnliche Weise (aus Perchlorbutadien und Lithium/ Me_3SiCl in THF) hergestellt worden¹²⁵⁾. Das noch höher substituierte Tetrakis(trimethylsilyl)methan ist ebenfalls schon seit Jahren bekannt¹²⁶⁾.

d) Addition von Lithium an 3,6-Bis(trimethylsilyl)-2,2,7,7-tetramethyl-3,4,5-octatrien (siehe Schema 10)

Da sich im vorigen Abschnitt gezeigt hatte, wie leicht 54 Lithium aufnimmt, wurde diese Reaktion näher untersucht, zumal Addition an Arylbutatriene schon bekannt war¹²⁷⁾. Zunächst wurde Ether als Solvens gewählt, da Kristalle der entstehenden Lithiumverbindung mit einem möglichst schwachen Liganden gewonnen werden sollten. Wie sich zeigte, reagierte 54 bei 0 °C auch glatt mit Lithium; die entstehende gelbe Verbindung 56 ist zwar kristallin, jedoch selbst in Petroleumäther extrem löslich, was die Kristallzüchtung unmöglich machte. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte eine starke Verbreiterung

der beiden 2-Butin-Signale, was auf überbrückendes Lithium mit teilweise kovalenter Bindung hinweist. Bei Zugabe von TMEDA fiel 56 als TMEDA-Komplex aus, der aus Ether umkristallisiert werden konnte; eine Röntgenstrukturanalyse ist in Bearbeitung. Eine Probe davon wurde mit Trimethylchlorsilan derivatisiert; es entstand das schon im vorigen Abschnitt erhaltene 55 in sehr guter Ausbeute. Eine weitere Probe wurde nach Auflösen in Ether 3 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt; nachfolgende Umsetzung mit Trimethylchlorsilan ergab als Hauptprodukt wieder 55; ein kleiner Teil von 56 hatte sich zersetzt, aber nicht unter Wanderung der beiden Trimethylsilylgruppen zu einem 1,4-Dilithiobutadien, wie zunächst erhofft wurde. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Produktgemisches zeigte keine Spur von olefinischem Kohlenstoff, dagegen waren, wohl durch Etherspaltung, in geringer Menge zwei verschiedene allenische Produkte entstanden (evtl. Stereoisomere; Signale bei 204.670 und 204.155 ppm).

C. SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Beispiele für die regel-sprengenden Eigenschaften lithiumorganischer Verbindungen aufgezeigt. Wegen des Elektronenmangelcharakters des papier-chemiemäßig mit einem Valenzstrich gebundenen Lithiumatoms will dieses mit sämtlichen in der Nähe liegenden Atomen koordinieren. Intramolekulare Assoziate bestehend aus doppelt überbrückendem Lithium sind elektronisch besonders begünstigt; Rechnungen, die in unserem Arbeitskreis zur Vorhersage oder zur Erklärung von Reaktionen durchgeführt wurden, weisen ebenso auf eine starke Wechselwirkung mit Wasserstoffatomen und vor allem mit π -Bindungen hin.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene Fälle ungesättigter lithiumorganischer Verbindungen untersucht: im ersten Fall konnte man bei unbefangener Betrachtung von einem mesomeriestabilisierten Anion ausgehen, das mit einem Li^+ ein Kontaktionenpaar unter teilweisem Ladungstransfer vom Anion- π -System in die leeren p-Orbitale des Li^+ bildet. Daß die Verhältnisse nicht so einfach sind, wurde an der Verbindung 11 gezeigt, die kovalent aufgebaut zu sein scheint. Im zweiten Fall wurde untersucht, auf welche Weise ein "kovalent" gebundenes Lithiumatom (d. h. das Anion ist nicht mesomeriestabilisiert) den regiospezifischen Eintritt eines zweiten Lithiumatoms begünstigt. Sowohl sterische als auch elektronische Effekte können für diese faszinierende Reaktion verantwortlich gemacht werden, deren potentieller präpara-

tiver Wert hier nur angedeutet werden konnte.

Natürlich bleiben vorläufig noch sehr viele Fragen offen. Aus der jetzigen Sicht sollten die einzelnen Projekte folgendermaßen weitergeführt werden:

1) Die Struktur des Allyllithiums ist noch nicht bis in alle Einzelheiten geklärt. Neben detaillierteren ^{13}C -NMR-Untersuchungen der monodeutierten Verbindung (höhere Feldstärke, verschiedene Temperaturen und Lösungsmittel) könnte vielleicht die Röntgenstrukturanalyse eines Komplexes mit einem anderen Liganden als TMEDA weiterhelfen (Beispiele für andere Liganden sind Diethylether^{26m}) (siehe Abschnitt B.2.d.), THF^{26i,128}) (siehe Abschnitt B.5.b.), Chinucidin^{26f}), N,N'-Dimethylpiperazin¹²⁹), 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan^{26d}) und, in diesem Fall weniger geeignet, Pentamethyldiethylentriamin^{22,23}). Die Überbrückung einer Allyleinheit durch Lithium im Gegensatz zur Verknüpfung zweier Allyleinheiten durch das Metall, wie in der Röntgenstrukturanalyse des TMEDA-Komplexes gefunden³⁸), könnte noch besser durch symmetrische Substitution in Stellung 1 und 3 durch sperrige Gruppen begünstigt werden.

2) Sämtliche sich von 2,2,8,8-Tetramethyl-3,6-nonadiin und ähnlichen Molekülen herleitende Lithiumverbindungen sollten ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse und detaillierte ^{13}C -NMR-Untersuchungen charakterisiert werden. Es wäre von Interesse, zu überprüfen, ob kovalent gebundenes Lithium auch durch Cyano- oder Isonitrilgruppen intramolekular

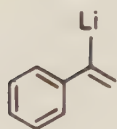
komplexiert werden kann. Addiert das dilithiierte Malodinitril noch Lithiummetall? Man weiß bisher nichts darüber; die Elektronenaffinität könnte ausreichen, und auf jeden Fall wäre eine interessante Verbindung zu erwarten.

3) Bei den 1,4-Dilithiobutadiensystemen wäre ein neuer Anlauf nötig. Der Weg über die Halogenverbindungen ist außer bei hochsubstituierten Derivaten hier nicht praktikabel wegen der sehr großen Additionsfähigkeit dieser Systeme. Jedoch ließe sich aus dem bekannten s-trans-1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien¹³⁰⁾ mit HgCl_2 in THF die Bis(chlormercuro)-Verbindung herstellen, die mit Lithiummetall oder Butyllithium zu 1,4-Dilithiobutadien reagieren könnte, wahrscheinlich unter cis-trans-Isomerisierung zu IV. Damit zusammenhängend könnten die beiden neuen Möglichkeiten, aromatisch (bzw. vinylich) gebundenes Lithium zu stabilisieren, nämlich einmal durch intramolekulare Komplexierung durch ein π -System und das andere Mal durch intramolekulare Assoziation, systematisch weiter untersucht werden:

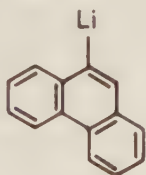
a) Die Röntgenstrukturanalyse von 2-Lithiobiphenyl ist in Bearbeitung. Hier sollte man erwarten, daß man - eventuell nach Bestimmen der Differenzelektronendichteverteilungen^{12b,128,131)} - eine Wechselwirkung des Lithiums mit dem orthoständigen Phenylring erkennt. Die daraus resultierende Stabilisierung müßte bewirken, daß 3- bzw. 4-Lithiobiphenyl mit 2-Iodbiphenyl zu 2-Lithiobiphenyl reagieren, und daß trans- ω -Lithiostyrol (erhältlich aus der Grignardverbindung von trans- ω -Bromstyrol¹³²⁾ über die Chlormercuroverbindung)

zur cis-Verbindung isomerisiert.

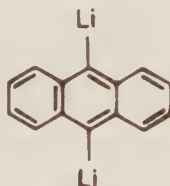
b) Gezielte (Weiter)Lithiierung von (Lithio)Aromaten zu Verbindungen, die durch intramolekulare Assoziation stabilisiert sind, könnte an einer Vielzahl von Verbindungen durchgeführt werden, die meist direkt aus den Halogenverbindungen zugänglich sind; Beispiele wären die Verbindungen XXVIII-XXXVI. Dabei sollten auch einzähnige Liganden aus-



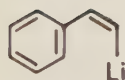
XXVIII



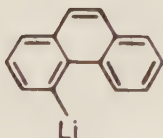
XXIX



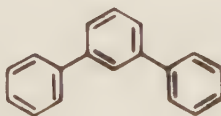
XXX



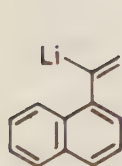
XXXI



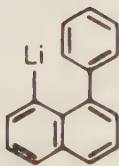
XXXII



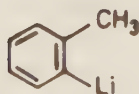
XXXIII



XXXIV



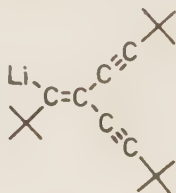
XXXV



XXXVI

probiert werden, vor allem das gegenüber lithiumorganischen Verbindungen stabile¹³³⁾ N-Methylpiperidin, um die Abhängigkeit der Reaktion von den Koordinationsverhältnissen am Lithium zu studieren und insbesondere um die Möglichkeit zu prüfen, ob auf diese Weise auch Li_3 -Aggregate erhalten werden können.

4) Daneben bleibt noch der Mechanismus der Acetylidbildung bei der Herstellung von 1,4-Dilithiobutatrienen und bei deren Alterung zu klären. Neben Berechnungen wären dazu spektroskopische Untersuchungen (NMR, UV) des Zerfalls von 50 in verschiedenen Lösungsmitteln mit und ohne Zusatz des Diins 49 nötig. Ob ein aus dem Radikalanion von 49 gebildetes Dimeres Lithiumacetylenid 51 abspalten kann, würde die Untersuchung von XXXVII zeigen (herstellbar vermutlich aus 11



XXXVII

und tert.-Butyltrimethylsilylketon nach Abspaltung der Trimethylsilylgruppe mit Halogen und nachfolgendem Halogen-Lithium-Austausch).

Für 1,4-Dilithio-2-butine wären noch verschiedene alternative Wege denkbar. Die Metallierung einer geeigneten Wasser-

stoffverbindung dürfte nur in wenigen Fällen geeignet sein, da man von einem 1,1,4,4-tetrasubstituierten Butin ausgehen müßte (beim Vorliegen zweier geminaler Wasserstoffatome würden diese bevorzugt ersetzt werden^{70b)}) und Alkylsubstituenten desaktivierend wirken. Meines Wissens wurde diese Reaktion nur einmal von Köbrich durchgeführt (Dilithiierung von Dicyclopropylacetylen¹³⁴⁾). Die Methode der Wahl wäre die Umsetzung der Bistosylhydrazone von 1,2-Diketonen mit Butyllithium (Shapiro-Reaktion¹³⁵⁾).

D. EXPERIMENTELLER TEIL

1. ALLGEMEINES

Sämtliche Reaktionen mit lithiumorganischen Verbindungen wurden bis zur Aufarbeitung unter Stickstoff oder Argon durchgeführt. TMEDA wurde durch Stehen über CaH_2 getrocknet, THF, Benzol, Toluol und Diethylether durch Kochen unter Rückfluß mit Natrium/Benzophenon und Abdestillieren unter Schutzgas. Petrolether wurde mit Oleum von ungesättigten Verbindungen gereinigt und über Natrium getrocknet¹³⁶). n-Butyllithium (EGA) wurde in Form einer ca. 15-proz. Lösung in Hexan (meist 1.55 oder 1.6 M) eingesetzt; Lithiumsnitzel wurden von Stangen (MERCK) abgeschnitten. Lithiumsuspension (Alfa; 1% Natrium) wurde als 30-proz. Aufschlämmung in Mineralöl verwendet.

Die Schmelzpunkte sind korrigiert. Die Spektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen:

IR: IR-Spektralphotometer Beckman Acculab 3

60 MHz- ^1H -NMR: Spektrometer JEOL JNM-C-60-HL
Spektrometer JEOL PMX-60

100 MHz- ^1H -NMR und 25 MHz- ^{13}C -NMR:

Spektrometer JEOL JNM-PS-100

MS: Massenspektrometer Varian MAT CH-4 B

Massenspektrometer Varian MAT 311 A

Die gaschromatographischen Arbeiten wurden an einem Gaschromatographen Hewlett-Packard GC 5750 G durchgeführt (2m-Säule; 5% SE 30 auf Chromosorb W).

2. SYNTHESE VON ALLYLITHIUM-[1-D] UND ALLENYLLITHIUM

a) 1-Deutero-2-propen-1-ol¹³⁷⁾ (1)

Zu 4.94 g LiAlD_4 (118 mmol) in 500 ml absol. Ether wurden unter Eis/ NaCl -Kühlung und intensivem Rühren 30.0 g frisch destilliertes Acrolein (536 mmol) in 50 ml Ether im Lauf von 2 h zugetropft, danach noch 2 h bei Raumtemp. gerührt und darauf der gesamte Ether und der Acrolein-Überschuß i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wurde bei 0 °C mit 250 ml 15-proz. KOH hydrolysiert und 1 mit dem Wasser im Ölpumpen-vak. in eine gekühlte Vorlage destilliert. Nach Zugabe von zweimal je 100 ml Wasser wurde die Destillation zu Ende geführt. Jede Fraktion wurde mit K_2CO_3 gesättigt; hierbei schied sich bei der 1. Fraktion viel, bei der 2. wenig und bei der 3. überhaupt keine organische Phase ab. Nach mehrmaligem Ausschütteln mit Ether und Trocknen über K_2CO_3 wurde über eine Drehbandkolonne destilliert. 15.4 g (55.5% bezogen auf LiAlD_4 ; Lit.¹³⁷⁾: 43.5%) vom Sdp. 96 °C (Lit.¹³⁸⁾: 97 °C für undeutertes 1). Durch GC und ^1H -NMR wurde die Abwesenheit von Verunreinigungen festgestellt.

b) 1-Deutero-1-brom-2-propen (2a) und 3-Deutero-1-brom-2-propen¹³⁹⁾ (2b)

Bei extremem Feuchtigkeitsausschluß wurden 81.0 g Triphenylphosphit (261 mmol) unter starkem Kühlen und Rühren tropfenweise mit 41.8 g Brom (261 mmol; über konz. H_2SO_4 getrocknet) versetzt. Man erhielt eine orangefarbene Kristallmasse, zu der unter Eiskühlung langsam 15.4 g 1 (261 mmol) getropft

wurde. Nachdem alles in Lösung gegangen war, wurde 2a/2b i. Vak. aus dem Gemisch in zwei gekühlte Vorlagen (-78°C und -196°C) destilliert. Um mitentstandenes HBr zu entfernen, wurde mit Wasser und mit verd. K_2CO_3 -Lösung gewaschen, mit P_{40} getrocknet und destilliert. 24.9 g (84%; Lit.¹³⁹): 75%) vom Sdp. 69°C (Lit.¹³⁹): $70-72^{\circ}\text{C}$). NMR-rein (Vergleich mit undeutertem Allylbromid); Integration ergab 1 Deuterium pro Molekül mit 57% 2a und 43% 2b. ^{13}C -NMR siehe Abb. 9.

c) Tetra(allyl-[D])zinn¹⁴⁰) (2)

Zu 5.38 g Magnesiumspänen (224 mmol) in 200 ml absol. THF wurden bei -20°C 10 ml einer Mischung aus 26.8 g 2a/2b (220 mmol) und 50 ml THF getropft. Nach Anspringen der Reaktion wurde 15 min gerührt, worauf die restliche Mischung, versetzt mit 12.46 g SnCl_4 (47.8 mmol; 10% Unterschuß bezogen auf 2a/2b), langsam zugetropft wurde (da viel SnCl_4 -THF-Komplex im Tropftrichter suspendiert war, ging dies ziemlich schwierig; bei einem späteren Ansatz von undeutertem 2 wurden mit einer Mischung 2/Hexan/ SnCl_4 wesentlich bessere Ergebnisse erhalten). Danach wurde 2 1/2 Tage bei Raumtemp. gerührt, das THF i. Vak. in eine Kühlfalle destilliert, der Rückstand mit 400 ml Pentan ausgekocht, abdekantiert und die vereinigten organischen Phasen fraktioniert. 4.45 g (33.0% bezogen auf 2a/2b; Lit.¹⁴⁰): 32%); Sdp. $60^{\circ}\text{C}/0.3$ Torr (Lit.¹⁴⁰): $52^{\circ}\text{C}/0.2$ Torr). Integration des ^1H -NMR-Spektrums ergab 1 Deuterium pro Allyleinheit praktisch zu gleichen Teilen an C-1 und C-3. ^{13}C -NMR siehe Abb. 10.

d) Allyllithium-[1-b] (4)

1.0 g 3 (3.5 mmol), 1.0 g Li-Schnitzel (140 mmol) und ein Körnchen Biphenyl wurden in 15 ml absol. Benzol 5 Tage bei Raumtemp. gerührt. Das Benzol wurde i. Vak. vollständig abgezogen, der Rückstand bei -20°C 30 min mit 30 ml absol. THF gerührt, filtriert und i. Vak. konzentriert.

e) Allenyllithium

Von 1.8 ml n-Butyllithium (3 mmol) wurde das Hexan durch 2 ml n-Butan ersetzt und die Lösung in ein 10 mm-NMR-Röhrchen eingespritzt (siehe Abb. 37). Durch Abziehen eines Teils des Butans wurde das Volumen so weit verringert, daß bei -78°C 2 ml THF zugegeben werden konnten. Darauf wurde bei dieser

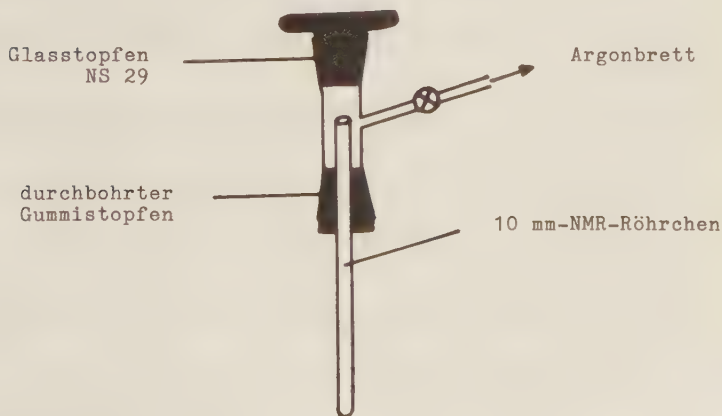


Abb. 37 Apparatur zur Herstellung von Allenyllithium

Temp. das restliche Butan so gut wie möglich abgezogen, worauf ca. 1.5 ml Allen einkondensiert wurden. Nachdem die Reaktanden durch Einspritzen von Argon vermischt wurden, fielen Kristalle aus. Nach beendeter Reaktion wurden die überstehende Lösung abgenommen, die Kristalle zweimal mit wenig THF gewaschen und in THF gelöst. Nach Zugabe von etwas C_6D_6 (Lock und Bezugssubstanz) wurde mit einem Gummistöpsel verschlossen und ein rauschentkoppeltes (700 Scans) sowie ein off-resonance- ^{13}C -NMR-Spektrum (1000 Scans) bei $-70\text{ }^{\circ}C$ aufgenommen; siehe Tab. 2.

3. 2,2,8,8-TETRAMETHYL-3,6-NONADIIN: SYNTHESE, LITHIIERUNG, DERIVATISIERUNG

a) 4,4-Dimethyl-2-pentin-1-ol (5)

Etwas abweichend von existierenden Literaturvorschriften^{141,142} wurde ein Weg gewählt, der glatte Reaktion und gute Ausbeute versprach.

Aus 12.5 g Lithium (1.8 mol) in 200 ml Ether und 73.1 g n-Butylchlorid (0.789 mol) in 400 ml Ether wurde bei $-20\text{ }^{\circ}C$ bis $0\text{ }^{\circ}C$ eine Lösung von n-Butyllithium hergestellt, die bei $-20\text{ }^{\circ}C$ mit 64.7 g tert. Butylacetylen (0.789 mol) in 100 ml Ether umgesetzt wurde. Nach 1 h bei $0\text{ }^{\circ}C$ wurden bei der gleichen Temp. 23.7 g Paraformaldehyd (0.789 mol; mehrere Tage im Exsikkator über P_4O_{10} getrocknet) in kleinen Portionen zugegeben. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt und anschließend 6 h unter Rückfluß gekocht; nach Abkühlen wurde das restliche Lithium herausgefischt, die Mischung mit

Eis, dann Wasser versetzt und aufgearbeitet. Destillation ergab 69.7 g 5 (78.9%; Lit.¹⁴²): 70.5%) vom Sdp. 63.8 °C/9 Torr (Lit.¹⁴²): 71.6 °C/18 Torr). IR: 2227 cm⁻¹ (C≡C); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.22 (s; 9 H); 2.90 (s; 1 H); 4.29 (s; 2 H).

b) 1-Brom-4,4-dimethyl-2-pentin (6)

Da die vorhandene Literaturvorschrift¹⁴²) nur 41% Ausb. ergeben sollte, wurde nach einer allgemeinen Vorschrift¹⁴³) gearbeitet.

Zu 69.7 g 5 (0.62 mol), 3.2 ml Pyridin und 180 ml absol. Ether wurde unter Schutzgas bei -50 °C Badtemp. innerhalb von 45 min 63 g PBr₃ (0.23 mol) zugetropft. Nach 2 h bei -30 °C und 12 h bei Raumtemp. wurde 30 min unter Rückfluß erhitzt, dann mit 350 ml gesättigter NaCl-Lösung versetzt und aufgearbeitet. Destillation ergab 96.3 g 6 (88.8%; Lit.¹⁴²): 41%). Sdp. 53.8 °C/20 Torr (Lit.¹⁴²): 50-52.5 °C/18-20 Torr). ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.20 (s; 9 H); 3.86 (s; 2 H).

c) 2,2,8,8-Tetramethyl-3,6-nonadiin (7a)

Aus 7.9 g Magnesium (330 mmol) in 40 ml absol. THF und 35 g n-Butylchlorid (380 mmol) in 300 ml THF wurde bei Raumtemp. unter Schutzgas eine Grignardlösung hergestellt, die langsam mit 30 g tert. Butylacetylen (370 mmol) in 50 ml THF unter Eiskühlung versetzt und über Nacht gerührt wurde (Raumtemp.). Nach Zugabe von ca. 1.5 g CuCl wurde 1 h unter Rückfluß gekocht, dann wurden rasch 40 g 6 (230 mmol) in 66 ml THF unter Rühren zur siedenden Lösung getropft. Nach dem Nachlassen der exothermen Reaktion wurde noch 3 h gekocht, dann unter Schutz-

gas aufgearbeitet. Bei 77.5 °C/8-10 Torr destillierten 37.2 g 7 über (92%). Luftempfindliche farblose Flüssigkeit. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.23 (s; 18 H); 3.12 (s; 2 H). Die Methylen-
gruppe erscheint im erwarteten Bereich (vgl. etwa 3.09 bei 1,4-Nonadiin⁷²). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.6 (CH₂); 27.3 (quart. C); 31.1 (CH₃); 77.0 (≡C-CH₂); 88.2 (Me₃C-C≡).

d) 5-Lithio-2,2,8,8-tetramethyl-3,6-nonadiin (8a)

Zu 4.20 g 7a (23.9 mmol) in 5 ml Ether und 10 ml Petrolether gibt man unter starker Kühlung 15.4 ml n-Butyllithium (23.9 mmol). Nach Aufwärmen auf Raumtemp. und 5 min Stehen wird die Lösung auf -30 °C gekühlt. Farblose Kristalle von 8a; nur unter Kühlung beständig. Für kurze Zeit (zum Filtrieren und Trocknen) kann die Substanz bei Raumtemp. belassen werden. ¹³C-NMR-Spektrum der frisch hergestellten Lösung nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Ersetzen durch Ether: siehe Abb. 12.

e) 5-Lithio-2,2,8,8-tetramethylnona-3-in-5,6-dien (8b) aus 8a
Läßt man eine wie unter d) hergestellte Lösung von 8a länger (mehr als 30 min) bei Raumtemp. stehen und stellt sie dann in die Kühltruhe, so erscheinen nach mehreren Tagen in mäßiger Ausbeute gelbe Kristalle der isomeren Verbindung 8b, die ein vollkommen anderes ¹³C-NMR-Spektrum als 8a ergeben (siehe Abb. 13).

f) 5-Trimethylsilyl-2,2,8,8-tetramethylnona-3-in-5,6-dien (9b)

Umsetzung der unter e) erhaltenen Kristalle von 8b mit überschüssigem Me_3SiCl in etwas Ether, Abfiltrieren des gebildeten LiCl und Abziehen der flüchtigen Komponenten i. Vak. ergab ein leicht gelbes Öl. ^{13}C -NMR: vollkommen identisch mit dem Satz b in den Abbildungen 12 und 13.

g) 5-Trimethylsilyl-2,2,8,8-tetramethyl-3,6-nonadiin (9a)

Zu einer wie oben hergestellten Lösung von 8a aus 4.37 g 7a (24.8 mmol) in 5 ml Ether und 5 ml Petrolether und 16.0 ml n-Butyllithium (24.8 mmol) wurden bei -100°C 4.0 ml Me_3SiCl gegeben (leichter Überschuß). Die Reaktion verlief sehr langsam; nach 5 Tagen bei Raumtemp. wurde unter Schutzgas filtriert, mit 6 ml Petrolether gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Destillation unter Schutzgas ergab 5.3 g (83%) vom Sdp. $78^\circ\text{C}/0.5$ Torr neben wenig Polymerisat. ^{13}C -NMR-Spektrum des Gemisches siehe Abb. 14.

Ein weiterer Ansatz von je 20.0 mmol 7a und n-Butyllithium in Ether wurde mit $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{THF}$ derivatisiert. Ausb. ca. 50% 9a/9b; Sdp. $75^\circ\text{C}/0.5$ Torr neben viel Polymerisat. MS (70 eV): $m/e = 248 (\text{M}^+)$; $233 (\text{M}^+ - \text{CH}_3)$; $192 (\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8)$; $191 (\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9)$; 100%. ^{13}C -NMR-Spektrum des Gemisches siehe Abb. 15.

h) 5,5-Dilithio-2,2,8,8-tetramethyl-3,6-nonadiin (11)

Zu 2.07 g 7a (11.8 mmol) in 5 ml Ether wurden bei -20°C 15.2 ml n-Butyllithium (23.6 mmol) gegeben. Der Ansatz wurde einige min auf Raumtemp. gebracht, dann das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Ether umkristallisiert.

Gelbe Nadeln, die sich erst nach einigen Tagen bildeten.

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6$): $\delta = 31.4$ (Me_3C); 33.9 (CH_3);

85.2 (breit); 122.4 ; 179.5 (sehr breit) (können nicht zugeordnet werden). Durch Integrieren des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums einer in Benzol/TMEDA gelösten Probe wurde ermittelt, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit 1 Ethermolekül pro Formeleinheit enthalten ist.

Zwar ist 11 in Ether recht stabil, doch liegen Hinweise vor, daß es sich, vor allem in stärker koordinierenden Lösungsmitteln (z. B. TMEDA), mit der Zeit unter Dunkelfärbung zersetzt. Offenbar wird das Pentatetraen-Dianion nur durch starke Wechselwirkung mit dem Lithium stabilisiert. Lockert man diese Bindung durch Solvatisierung des Metalls, so muß dies zur Polymerisation führen.

i) Versuchter Nachweis eines metastabilen Isomeren von 11

1.42 g 7a (8.07 mmol) in 5 ml Ether wurde bei 0°C mit 10.1 ml n-Butyllithium (16.14 mmol) versetzt. Sofortige Reaktion unter Erwärmung und Gelbfärbung. Nach 5 min bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. vollständig abgezogen und der Rückstand in 5 ml Ether gelöst. $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = \text{ca. } 14$; 32.1 ; 32.4 (Literaturwerte für n-Butyllithium^{39a}): 13.8 (C-4); 33.3 (C-2); 33.7 (C-3)); 31.4 ; 31.5 ; 33.2 ; 33.8 (zwei verschiedene tert. Butylgruppen von ungleichem Verhältnis; beide an einen sp-hybridisierten Kohlenstoff gebunden, was aus der Hochfeldlage der quartären Kohlenstoffatome ersichtlich ist¹⁴⁴); 88.5 ; 89.2 ; 98.7 (aus 8a); 110.6 (aus 8a); 193.1 .

k) 5,5-Bis(trimethylsilyl)-2,2,8,8-tetramethyl-3,6-nonadiin (12)

1. Ansatz: 3.52 g 7a (20.0 mmol) in 20 ml Ether wurden bei -20°C mit 25.4 ml n-Butyllithium (40.6 mmol) versetzt und über Nacht bei 0°C gehalten. Nach Abziehen eines Teils des Lösungsmittels wurde mit 30 ml Petrolether versetzt und auf -20°C gekühlt. Die ausgefallenen farblosen Kristalle wurden abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Sie wurden hernach bei tiefer Temp. in THF gelöst und mit einem Überschuß an Trimethylchlorsilan versetzt. Nach Ablauf der Reaktion wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Konventionelle Aufarbeitung ergab 3.5 g 12 (55% bezogen auf 7a) vom Sdp.

$93-95^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr; farblose Flüssigkeit. IR (Film): 2191 ($\text{C}\equiv\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.14$ (s; 18 H); 1.22 (s; 18 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -2.1$ (SiMe_3); 27.7 (CMe_3); 31.5 (CMe_3); 77.6 ($\text{C}\equiv\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$); 88.6 ($\text{Me}_3\text{C}-\text{C}\equiv$). MS (70 eV): $m/e = 320$ (M^+); 305 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$); 264 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$; 100%); 249 ($\text{M}^+ - 71$).

2. Ansatz: Die unter h) erhaltenen Kristalle von 11 wurden in 5 ml Ether aufgeschlämmt und mit einem Überschuß an Me_3SiCl versetzt. Nach Rühren über Nacht wurde filtriert, gewaschen und von den vereinigten Filtraten Ether und Me_3SiCl i. Vak. abgezogen. $^{13}\text{C-NMR}$: identisch mit dem Spektrum aus dem 1. Ansatz.

1) 2,2,8,8-Tetramethylnona-3-in-5,6-dien (7b)

19.9 g 7a (113 mmol) und 6.3 g KOH wurden bei 0°C in 50 ml Ethanol gelöst, dann 12 h bei Raumtemp. und anschließend 4 h bei 50°C stehengelassen. Nach Zugabe der zur Neutralisation

nötigen Menge wäsr. HCl wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert. 14.5 g 7b; Sdp. 65 °C/12 Torr. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.09 (s); 1.23 (s) (zusammen 18 H; beide tert. Butylgruppen); 5.31 (s; 2 H; beide Allensignale fallen zufällig aufeinander). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 30.0; 31.0 (zwei verschiedene CMe_3); 27.9 ($\text{Me}_3\text{C}-\text{C}\equiv$); 32.3 ($\text{Me}_3\text{C}-\text{CH}=\text{}$); 72.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 77.4 ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$); 98.2 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 104.0 ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$); 209.3 ($\text{CH}=\text{C}=\text{CH}$).

m) 5-Lithio-2,2,8,8-tetramethylnona-3-in-5,6-dien (8b) aus 7b
5.1 g 7b (29 mmol) wurde in 10 ml Ether gelöst und bei -78 °C mit 18.1 ml n-Butyllithium (29 mmol) versetzt. Nach 10 min bei Raumtemp. ließen sich Kristalle von 8b ausfrieren. $^{13}\text{C-NMR}$ (Et_2O): identisch mit dem Spektrum der bereits vorher erhaltenen Substanz (siehe Abb. 13).

n) 5-Trimethylsilyl-2,2,8,8-tetramethylnona-3-in-5,6-dien (9b)
aus 7b

Das im vorigen Ansatz aus 7b hergestellte 8b wurde in Ether mit überschüssigem Me_3SiCl umgesetzt. Nach Filtrieren und Destillieren (69 °C/0.2 Torr) wurden 4.3 g 9b (60%) erhalten. $^{13}\text{C-NMR}$: vollkommen identisch mit dem Satz b in Abb. 14 und 15 (sowohl vor als auch nach der Destillation).

o) 5-Lithio-5-trimethylsilyl-2,2,8,8-tetramethyl-3,6-nonadiin (10)
4.3 g 9b (17.4 mmol) in 5 ml Ether wurde bei 0 °C mit 10.9 ml n-Butyllithium (17.4 mmol) versetzt. Nach 5 h bei Raumtemp. wurde das gesamte Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in wenig Ether gelöst. $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 0.0 (Me_3Si); 30.8 (CMe_3);

31.7 (C_{Li}?); 33.4 (CMe₃); 92.3 (C≡C); 108.2 (C≡C). Die Substanz kristallisiert aus der konz. Lösung bei -30 °C.

p) 5,5-Bis(trimethylsilyl)-2,2,8,8-tetramethyl-3,6-nonadiin (12)

Eine Probe von 10 in Ether wurde mit überschüssigem Me₃SiCl umgesetzt. Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels ergab ein hellgelbes Öl. ¹³C-NMR vollkommen identisch mit demjenigen des unter k) erhaltenen 12.

4. REGIOSPEZIFISCHE DILITHIIERUNG VON BIPHENYL

a) 2,2'-Dilithiobiphenyl (13)

In einer Mischung aus 45 ml n-Butyllithium (74 mmol) und 11 ml TMEDA (8.6 g; 74 mmol) wurden 4.7 g Biphenyl (30.5 mmol) gelöst. Nach 3-täg. Stehen bei Raumtemp. (oder 30 min bei 60 °C) wurde die rotbraune Lösung auf -20 °C gekühlt und von den erhaltenen, gutausgebildeten gelben Kristallen abgetrennt. Ausb. ca. 60% bezogen auf Biphenyl.

Für die Röntgenstrukturanalyse wurde aus Ether umkristallisiert.

b) 2,2'-Dideuterobiphenyl (14)

Die im vorigen Ansatz erhaltenen Kristalle von 13 wurden in 30 ml Pentan aufgeschlämmt und mit 2 ml D₂O (100 mmol) versetzt. Nach vollständiger Reaktion wurden LiOD und TMEDA dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, das Pentan abgezogen und der Rückstand sublimiert. 1.8 g 14 (38% bezogen auf Biphenyl). Schmp. 69.5-71.5 °C (Lit.¹⁴⁵); 71 °C für C₁₂H₁₀). ¹³C-NMR siehe Tab. 3.

c) 2,2'-Diiodbiphenyl (15)

Die unter a) erhaltenen Kristalle von 13 wurden bei -78°C mit 20 ml absol. THF und 15 g I_2 versetzt. Spontane Reaktion unter Erwärmung bis über Raumtemp.. Nach Stehen über Nacht wurde mit NaHSO_3 -Lösung und Ether versetzt, bis zur Entfärbung geschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen und der Ether abrotiert. Umkristallisieren aus Petrolether lieferte schwach gelbliche Plättchen vom Schmp. $108-109^{\circ}\text{C}$ (Lit.¹⁴⁶): 109°C); Ausb. 3.75 g (30.3% bezogen auf Biphenyl). MS (70 eV): $m/e = 406$ (M^+ ; 100%). ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 148.7$; 138.7; 129.7; 129.2; 127.9; 99.5.

d) 2,2'-Bis(diphenylhydroxymethyl)biphenyl (16)

1. Ansatz: stöchiometrische Mengen.

Eine aus 4.77 g Biphenyl (31 mmol), 40 ml n-Butyllithium (62 mmol) und 9.34 ml TMEDA (7.2 g; 62 mmol) hergestellte Lösung von 13 wurde mit einer Lösung von 11.3 g Benzophenon (62 mmol) in wenig Petrolether umgesetzt. Nach 1-täg. Stehen wurde Wasser zugegeben, durch Wasserdampfdestillation flüchtige Verbindungen entfernt und der Rückstand aus Isopropanol umkristallisiert. 7.7 g 16 (48% bezogen auf n-Butyllithium); Schmp. $255-257^{\circ}\text{C}$ (Lit.⁸⁴): $255.5-256.5^{\circ}\text{C}$).

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (518.68)	Ber.	C 87.99	H 5.84
	Gef.	C 88.06	H 6.10

2. Ansatz: mit doppeltem Überschuß an Biphenyl.

Eine aus 10.65 g Biphenyl (69.06 mmol), 7.05 ml TMEDA (5.43 g; 46.7 mmol) und 30 ml n-Butyllithium (46.5 mmol) hergestellte

Lösung von 13 wurde mit 12.5 g Benzophenon (68.4 mmol) derivatisiert. Aufarbeitung wie oben ergab 5.2 g 16 (43% bezogen auf n-Butyllithium); Schmp. 253 °C.

e) 2,2'-Biphenylenquecksilber (17)

Eine Lösung von 13 aus 50 ml n-Butyllithium (74 mmol), 8.6 g TMEDA (74 mmol) und 5.4 g Biphenyl (35 mmol) wurde bei 0 °C mit 9.8 g HgCl₂ (36 mmol) in 200 ml Ether/THF versetzt, filtriert, der schwere graue Niederschlag dreimal mit je 20 ml Methanol gewaschen, getrocknet und aus 600 ml Nitrobenzol umkristallisiert. 3.77 g eines farblosen Kristallpulvers (30.5% bezogen auf Biphenyl); Schmp. 330-331 °C (Zers.; Lit.⁸²): 335-336 °C (Zers.)).

f) 2,2'-Dibrombiphenyl (18)

Zu einer aus 4.58 g Li (660 mmol) und 27.8 g n-Butylchlorid (300 mmol) bereiteten Lösung von n-Butyllithium in Petrol-ether wurden 18.5 g Biphenyl (120 mmol) und 31.3 g TMEDA (270 mmol) gegeben und die Mischung unter Rückfluß gekocht bis keine Butanentwicklung mehr festzustellen war (ca. 3 h). Danach wurde auf 0 °C gekühlt und mit 40.65 g HgCl₂ (150 mmol) in 200 ml THF versetzt. Unter spontaner Erwärmung fiel 17 aus. Nach Versetzen mit 300 ml Wasser wurde filtriert und das graue getrocknete Rohprodukt in 280 ml Eisessig unter Rühren 2 Tage mit 36.6 g Br₂ (460 mmol) behandelt. Nach der Aufarbeitung erhielt man 13.35 g 18 (35.6% bezogen auf Biphenyl); Schmp. 77-79 °C (Lit.⁸³): 80-81 °C). Misch.-Schmp. mit einer authentischen Probe von 18: 76-78 °C. MS (70 eV): m/e = 310;

312; 314 (M^+ ; 1:2:1); 231; 233 ($M^+ - {}^{79}\text{Br}/{}^{81}\text{Br}$; 1:1);
 152 ($M^+ - 2 \text{ Br}$; 100%). ${}^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 141.9$; 132.4;
 130.8; 129.3; 127.0; 123.4.

g) 5,5-Dimethyldibenzosilol (19)

Die unter a) erhaltenen Kristalle von 13 wurden bei -78°C mit 30 ml absol. THF und 5.4 ml Me_2SiCl_2 (5.7 g; 33 mmol) versetzt; sofortige Entfärbung. Nach 3-täg. Rühren bei Raumtemp. wurde aufgearbeitet. Umkristallisieren erst aus Petroleumäther und dann aus Methanol ergab 2.8 g 19 (44% bezogen auf Biphenyl); Schmp. $56-57^\circ\text{C}$ (Lit.^{85a}): $60-61^\circ\text{C}$). MS: $m/e = 210$ (M^+); 195 ($M^+ - \text{CH}_3$; 100%). ${}^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 147.7$ (s); 138.7 (s); 132.6 (d); 130.0 (d); 127.2 (d); 120.7 (d); -3.3 (q). ${}^1\text{H}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.32$ (s; 6 H); 7.09-7.91 (m; 8 H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Si}$ (210.4)	Ber.	C 79.95	H 6.71
	Gef.	C 79.52	H 6.72

h) Versuchte Synthese von 2,2'-Bis(trimethylsilyl)biphenyl (20)

Die unter a) erhaltenen Kristalle von 13 wurden in 25 ml Ether gelöst und mit flüssigem N_2 eingefroren. Daraufhin wurde mit 5.7 ml Me_3SiCl versetzt (4.9 g; 45 mmol; 20% Überschuß). Nach Auftauen unter kräftigem Schütteln und Stehenlassen über Nacht ergab die Aufarbeitung 2.2 g 19 (34%) vom Schmp. $53.5-57.5^\circ\text{C}$ ($\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$). ${}^1\text{H}$ -NMR und Massenspektrum waren identisch mit denen vom Ansatz g).

Beim Versuch, aus der Mutterlauge durch eine Wasserdampfdestillation noch eventuell entstandenes 20 zu isolieren,

wurden ca. 200 mg eines Öls erhalten, das laut $^1\text{H-NMR}$ und MS zum größten Teil aus 19 und zu ca. 25% aus 2-Trimethylsilylbiphenyl bestand. Daneben waren auch eine Spur 20 und Biphenyl nachzuweisen. Hierbei muß eine Spaltung von Aryl-Si-Bindungen während der Wasserdampfdestillation ebenso ins Auge gefaßt werden wie das Einschleppen von Wasserspuren oder Spaltung des Lösungsmittels vor der Derivatisierung.

1) 5,5-Dimethyldibenzostannol (21)

Die aus 100 ml n-Butyllithium in Hexan (164 mmol), 19.1 g TMEDA (164 mmol) und 10.8 g Biphenyl (70 mmol) erhaltenen Kristalle von 13 wurden in 100 ml absol. Ether gelöst und bei -20°C unter Rühren langsam portionsweise mit 11.1 g Cl_2SnMe_2 (50.3 mmol) versetzt. Nach 2 h bei Raumtemp. wurde hydrolysiert, vom $(\text{Me}_2\text{SnO})_x$ abfiltriert und 21 durch Sublimation isoliert. 2.5 g (9.7% bezogen auf Biphenyl); farblose Kristalle; Schmp. $116-118^\circ\text{C}$ (Petrolether). MS (70 eV): Signalgruppen um $m/e = 301$ (M^+), 286 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$) und 271 ($\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$), innerhalb derer die Intensitäten dem natürlichen Verhältnis der Zinnisotope entsprechen. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 148.1$ (s); 140.7 (s); 136.2 (d); 129.0 (d); 127.4 (d); 122.4 (d); -8.6 (q). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.50$ (s + t 147); 6 H); $7.00-7.94$ (m; 8 H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Sn}$ (290.97)	Ber.	C 55.87	H 4.66
	Gef.	C 56.08	H 4.83

k) Versuchte Synthese von 2,2'-Bis(trimethylstannyl)-biphenyl (22)

Die unter a) erhaltenen Kristalle von 13 wurden bei -78°C mit 30 ml absol. THF und 8.8 g Me_3SnCl (44.3 mmol) versetzt. Nach langsamem Aufwärmen auf Raumtemp. und 3 h Stehen wurde wie üblich aufgearbeitet. 2.7 g 21 (34% bezogen auf Biphenyl); Schmp. $117-120^{\circ}\text{C}$; Misch.-Schmp. mit authentischem 21 aus i): $116-119^{\circ}\text{C}$. MS, $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ sind identisch mit denen des vorher erhaltenen 21.

l) 2,2'-Dimethylbiphenyl (23)

Die unter a) erhaltenen Kristalle von 13 wurden in 15 ml absol. Ether gelöst. Nach Einfrieren (flüssiges N_2) wurde mit 2.6 ml CH_3I versetzt (5.9 g; 42 mmol; 20% Überschuß). Nach Auftauen und Stehenlassen über Nacht ergab die Aufarbeitung 2.3 g 23 (41%); ölige Flüssigkeit. MS (70 eV): $m/e = 182 (\text{M}^+)$; 181 ($\text{M}^+ - \text{H}$); 167 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$; 100%). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.08$ (s; 6 H); 7.0-7.7 (m; 8 H). Es konnte kein Hinweis auf ein mitentstandenes Ringschlußprodukt gefunden werden.

m) Metallierung von Phenanthren und Derivatisierung mit D_2O

7.13 g Phenanthren (40 mmol) wurden in einer Mischung aus 55 ml n-Butyllithium (90 mmol) und 13.6 ml TMEDA (90 mmol) in der Wärme gelöst. Die tiefrote Mischung wurde 30 min auf $60-70^{\circ}\text{C}$ erwärmt (Butanentwicklung; tiefroter Niederschlag). Nach Derivatisieren mit D_2O und Aufarbeiten wurde 5 g deuteriertes Phenanthren erhalten (Schmp. 98°C ; Lit.¹⁴⁸): $100.8-101.3^{\circ}\text{C}$), weitere 0.7 g eines unreinen Produkts (Schmp.

74-76 °C), das dem Massenspektrum zufolge zum allergrößten Teil aus deuteriertem Phenanthren bestand, und 1.3 g eines breiigen Rückstands, der monodeuteriertes 9,10-Dihydro-9-butylphenanthren enthielt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der 1. Fraktion zeigte Aufspaltung der Signale von C-9/10, C-2/7;3/6 (nicht unterscheidbar) und evtl. C-12/13 wegen eines Deuteriumgehalts in β -Stellung. Triplets wegen Deuterium in α -Position konnten nicht identifiziert werden.

Bei einem analogen Ansatz wurde der Niederschlag abfiltriert und deuterolysiert; laut Massenspektrum des Derivats bestand er hauptsächlich aus Dilithiophenanthren. ^{13}C -NMR zeigte Deuterium in β -Stellung zu C-9/10, C-2/7;3/6 und evtl. C-11/14.

n) Darstellung von 2-Lithiobiphenyl (25) aus Bis(2-biphenyl)-quecksilber⁸⁹⁾ und Derivatisierung mit Benzophenon

2.54 g Bis(2-biphenyl)quecksilber (24; 5.0 mmol) wurden in 9 ml TMEDA aufgeschlämmt und unter starkem Rühren bei Raumtemp. mit 6.1 ml n-Butyllithium (10 mmol) versetzt. Sofortige Gelbfärbung; innerhalb kurzer Zeit hatte sich die Hg-Verbindung unter Erwärmen fast vollständig gelöst. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wurde mit 1.82 g Benzophenon (10 mmol) versetzt. Aufarbeitung nach 3-täg. Rühren ergab neben 0.3 g unreinem 16 (ca. 5%; Schmp. 237-250.5 °C; Lit.⁸⁴⁾: 255.5-256.5 °C) ein Öl von 26, das durch 30 min Erhitzen unter Rückfluß mit Eisessig zu gut kristallisierendem 27 umgesetzt wurde¹⁴⁹⁾. 2.4 g (73%); Schmp. 218-222 °C (Lit.¹⁵⁰⁾: 222 °C).

o) Darstellung von 2,2'-Dilithiobiphenyl (13) aus
Bis(2-biphenyl)quecksilber und Derivatisierung mit
Benzophenon

2.3 g Bis(2-biphenyl)quecksilber (24; 4.5 mmol) in 15 ml TMEDA wurden bei Raumtemp. mit 11.2 ml n-Butyllithium (18.2 mmol) versetzt. Fast momentane Auflösung unter Erwärmung. Durch Erwärmen auf 50 °C (2 h) und Nachrühren über Nacht wurde die Reaktion zu Ende geführt. Danach wurden 3.9 g Benzophenon (18.2 mmol) zugefügt und die Mischung 2 Tage bei Raumtemp. gerührt, dann 5 h auf 50 °C erwärmt. Aufarbeitung ergab 3.2 g 16 (68%); Schmp. 252-255.5 °C (Benzol/Petrolether; Lit.⁸⁴): 255.5-256.5 °C).

5. POLYLITHIIERUNG ANDERER AROMATISCHER SYSTEME

a) Naphthalin

α) Umsetzung von Naphthalin mit n-Butyllithium

α1) Unspezifisch deuteriertes Naphthalin

3.00 g Naphthalin (23.4 mmol) wurden mit 7.4 ml TMEDA (5.7 g; 49 mmol) und 30 ml n-Butyllithium (49 mmol) 1 h bei 60 °C zur Reaktion gebracht. Danach wurde unter Kühlung mit D₂O versetzt (2 ml; 100 mmol). Die Aufarbeitung ergab nach Umkristallisieren aus Methanol 1.5 g verschieden deuteriertes Naphthalin. MS (70 eV): m/e = 128 (31%); 129 (100%); 130 (86%).

B) Umsetzung von 1-Lithionaphthalin mit n-Butyllithium

B1) 1-Lithionaphthalin

7.0 g 28 (34 mmol) in 20 ml absol. Petrolether und 5.1 ml TMEDA (3.9 g; 34 mmol) wurde mit flüssigem N₂ eingefroren und mit 21.8 ml n-Butyllithium (34 mmol) versetzt. Unter Schütteln wurde der Ansatz aufgetaut und bei tiefer Temp. abgewartet, bis die Niederschlagsmenge nicht mehr größer wurde. Nach Absaugen und zweimaligem Waschen mit Petrolether wurde i. Vak. getrocknet. Lösen einer Probe in Methanol und Integrieren des ¹H-NMR-Spektrums ergab, daß 1 TMEDA pro Lithium gebunden ist. Ausb. 6.95 g (82%).

B2) 1-Deuteronaphthalin (30)

0.65 g 29 (2.6 mmol) wurden in 4 ml absol. Petrolether aufgeschlämmt und bei 0 °C mit 0.2 ml D₂O derivatisiert. Umkristallisieren aus MeOH/H₂O ergab 240 mg 30 (72%). MS und ¹H-NMR siehe Abb. 23.

B3) Naphthalin-1-carbonsäure (31)

1.62 g 29 (6.48 mmol) in 11 ml absol. Petrolether wurde bei anfangs ca. -100 °C, dann unter langsamem Aufwärmen auf 0 °C mit einem kräftigen Strom CO₂ derivatisiert. Das Lithiumsalz von 31 wurde in 20 ml Wasser aufgenommen, die wäBr. Phase noch zweimal mit Petrolether extrahiert und mit konz. HCl angesäuert. Der Niederschlag wurde bei 0 °C abgesaugt, gründlich mit kaltem Wasser gewaschen und aus 40-proz. Ethanol umkristallisiert. 0.98 g (88%); Schmp. 162 °C (Lit.¹⁵¹): 162.2-162.6 °C. ¹H-NMR und IR stimmen mit den katalogisierten Spektren überein.

B4) 1,8-Dilithionaphthalin (32)

10.60 g 29 (42.4 mmol) wurden bei Raumtemp. mit 8.0 ml TMEDA (6.2 g; 53 mmol) und 29 ml n-Butyllithium (45 mmol) versetzt. 29 ging unter Erwärmen in Lösung, worauf 36 h bei Raumtemp., dann 4 h bei 50-70 °C gerührt wurde. Der feine gelbe Niederschlag von 32 wurde abfiltriert, dreimal mit je 15 ml absol. Petrolether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 6.05 g (55.7%).

Auflösen einer Probe in Methanol und Integrieren des ^1H -NMR-Spektrums ergab, daß pro Lithium im Rahmen der Meßgenauigkeit ein halbes TMEDA-Molekül gebunden ist.

Das dunkelbraune Filtrat wurde mit D_2O derivatisiert. Aufarbeitung ergab 1.5 g 30; MS und ^1H -NMR identisch mit den Spektren des unter B2) hergestellten 30.

B5) 1,8-Dideuteronaphthalin (33)

1.17 g 32 (4.57 mmol) in 10 ml Petrolether wurde bei 0 °C mit 0.8 ml D_2O derivatisiert. Umkristallisieren aus MeOH/ H_2O ergab 420 mg 33 (70.7%). MS und ^1H -NMR siehe Abb. 24; ^{13}C -NMR siehe Abb. 25.

B6) Naphthalin-1,8-dicarbonsäure (34) und Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid (35)

2.32 g 32 (9.06 mmol) in 20 ml Petrolether und 15 ml Ether wurde bei Raumtemp. mit einem kräftigen Strom CO_2 derivatisiert (bei tieferer Temp. und ohne Ether keine Reaktion). Aufarbeitung wie unter c) ergab ziemlich reines 34, Schmp. 263.5 °C (eine Verunreinigung durch 35 ließ sich dadurch nicht beobachten, da 34 schon unterhalb des Schmp. in 35 übergeht). Um-

kristallisieren aus Eisessig/ HNO_3 / H_2O ergab 1.54 g 35 (85.8%);
Nadeln; Schmp. 270°C (Lit.¹⁵²): $275\text{--}276^\circ\text{C}$). Misch.-Schmp.
mit authentischer Substanz vom Schmp. 226°C , die durch
Oxidation von Acenaphthen hergestellt wurde¹⁵³): 270°C .
Identifizierung auch durch Übereinstimmung der IR-Spektren.

B7) 1,8-Bis(methoxycarbonyl)naphthalin (36)

1.2 g 35 (6.1 mmol) wurden in wenig KOH gelöst, mit Eisessig
bis zur neutralen Reaktion versetzt, von einer Ausscheidung
von etwas 34 abfiltriert und das Filtrat mit einer gesättigten
wäßr. Lösung von 2.1 g AgNO_3 (12.2 mmol) tropfenweise versetzt.
Nach Abfiltrieren wurde der dickflockige weiße Niederschlag
getrocknet und mit einem Überschuß an MeI (20 ml) 3 Tage
unter Rückfluß gekocht. Extrahieren mit Ethanol, Abrotieren
des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ liefer-
te 0.65 g 36 (44%). Farblose Nadeln; Schmp. 101°C (Lit.¹⁵⁴):
 102°C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.93$ (s; 6 H); 7.1–8.2 (m; 6 H).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 52.024$ (CH_3); 125.161; 129.651; 130.107;
132.350; 134.141 (aromatische Kohlenstoffatome); 169.112 (COO).

b) Anthracen

α) Reaktion von Anthracen mit n-Butyllithium

α 1) Deuteriertes 9,10-Dihydro-9-butylnanthracen

3.00 g Anthracen (16.9 mmol) wurden erst mit 10.17 ml TMEDA
(67.4 mmol) und dann bei 0°C mit 43.5 ml n-Butyllithium
(67.4 mmol) versetzt. Nach 3-täg. Rühren bei Raumtemp.
wurde die dunkelrotviolette Lösung mit 3 ml D_2O behandelt.

Zugabe des gleichen Volumens Wasser führte zu zwei klaren Phasen, wovon die organische abgetrennt, getrocknet (Na_2SO_4) und fraktioniert wurde.

1. Fraktion: Sdp. $130^\circ\text{C}/0.1$ Torr. Bestand aus Kristallen und Öl. Die Kristalle wurden abgetrennt und zweimal aus Petrolether umkristallisiert. 130 mg (4.3%) vom Schmp. $105-108.5^\circ\text{C}$ (Lit.¹⁵⁵); $108-109^\circ\text{C}$ für Dihydroanthracen). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.94$ (m; 0.73 H); 7.15-7.45 (m; 8 H; symmetrisches $\text{A}_2\text{A}_2'$ -Muster, also kein Deuteriumgehalt an C-1). MS: Vergleich mit dem Spektrum der undeuterierten Substanz (nach Lit. 155 hergestellt) zeigt 3-4 D an. Umsetzung einer Probe undeuterierter Substanz mit 2 Äquivalenten n-Butyllithium und Aufarbeitung wie oben mit einem etwas größeren D_2O -Überschuß und etwas längerer Deuterolysezeit ergab nur Einbau von 2.2 D. Das Öl (2.85 g; 71%) wurde ohne weitere Reinigung spektroskopiert. $^1\text{H-NMR}$: ca. 0.5 H in C-9 und C-10. Ca. 1.1 Butylgruppen pro Dihydroanthraceneinheit. MS: weist auf 37 mit 1, 2 und 3 D hin; $m/e = 237$ (100%); 238; 239 (M^+ , $\text{M}^+ - \text{H}$ und $\text{M}^+ - \text{D}$ überlagern einander).
2. Fraktion: Sdp. $150^\circ\text{C}/0.1$ Torr. Zähes gelbes Öl, das ohne weitere Reinigung spektroskopiert wurde. Ausb. 0.4 g. $^1\text{H-NMR}$: ca. 1.8 Butylgruppen pro Dihydroanthraceneinheit; im MS ist jedoch kein Dibutyldihydroanthracen sichtbar.

B) Reaktion von 9-Lithioanthracen mit n-Butyllithium

B1) 9-Anthracenyl-triethylzinn (40)

33.0 g 9-Bromanthracen¹⁵⁶⁾ (39; 128 mmol), 6.5 g im Mörser zerkleinerte Magnesiumspäne, 260 ml absol. Ether und 3 g Ethylbromid wurden innerhalb von 36 h unter Rückfluß zur Reaktion gebracht¹⁵⁷⁾, wonach von der unlöslichen Grignard-Verbindung abfiltriert wurde. Der Rückstand wurde i. Vak. getrocknet, in Toluol/THF gelöst und vom überschüssigen Magnesium abdekantiert. Nach 1 Woche Kochen unter Rückfluß mit 20.7 ml Triethylzinnschlorid (31.0 g; 128 mmol) wurden die entstandenen Salze mit Wasser aufgenommen, die organische Phase getrocknet (Na_2SO_4), das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in einen Säbelkolben fraktioniert. Die bei 217 °C/0.3 Torr übergehende Substanz wurde durch Lösen in Petrolether und Kühlen auf -20 °C von geringen Mengen Anthracen befreit und danach aus einem Gemisch aus Ethanol/Methanol/Essigester/Wasser umkristallisiert. 19.3 g 40 (40.2% bezogen auf 39); Schmp. 46 °C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Sn}$ (383.13)	Ber.	C 62.69	H 6.33
	Gef.	C 62.14	H 6.82

B2) 9-Lithioanthracen (41)

4.0 g 40 (10.7 mmol) in 15 ml Petrolether und 1.6 ml TMEDA (1.24 g; 10.7 mmol) wurden bei 0 °C mit 6.9 ml n-Butyllithium in Hexan (10.7 mmol) umgesetzt. Nach 30 min bei Raumtemp. wurde von den erhaltenen gelbbraunen Kristallen abfiltriert und einmal mit 10 ml Petrolether gewaschen.

Durch Umsetzung des Filtrats mit D_2O wurde sichergestellt, daß 41 als TMEDA-Komplex in Petrolether nur sehr wenig löslich ist: Aufarbeitung ergab 130 mg 42 (6.8%) vom Schmp. 214-216 °C; Identifizierung durch das Massenspektrum (identisch mit dem Spektrum des im nächsten Ansatz erhaltenen 42).

B3) 9-Deuteroanthracen (42)

Die im vorigen Ansatz erhaltenen Kristalle von 41 wurden in 10 ml Petrolether suspendiert und mit 1 ml D_2O (50 mmol) versetzt (Erwärmung). Nach beendeter Reaktion wurde so lange mit H_2O /Toluol versetzt, bis zwei klare Phasen entstanden. Nach Phasentrennung wurde nochmals mit Toluol extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Na_2SO_4 kurz getrocknet und dann abrotiert. Umkristallisieren aus Toluol ergab ca. 1 g 42; Schmp. 217-219 °C (Lit.¹⁵⁸): 218 °C für Anthracen).

B4) 1,9-Dilithioanthracen (45) und 1,9-Dideuteroanthracen (46)

(3 Ansätze mit $n = 1; 2; 3$)

Die wie unter B2) hergestellten Kristalle von 41 wurden in 15 ml Petrolether aufgeschlämmt und erst mit $n \cdot 2$ ml TMEDA und dann mit $n \cdot 6.9$ ml n -Butyllithium in Hexan ($n \cdot 10.7$ mmol) versetzt. Die Kristalle lösten sich zunächst unter Erwärmen; bald schied sich jedoch aus der nun tief dunklen Lösung ein schwarzer Niederschlag ab. Nach 3 Tagen Rühren wurde mit D_2O deuterolysiert. Ausb. jeweils ca. 1 g.

B5) Anthracen-9-carbonsäure (43) und Anthracen-9-carbon-säuremethylester (44)

Hier wurde die direkte Darstellung von 41 aus 39 untersucht. 5.0 g 39 (19.4 mmol) in 30 ml Toluol wurde 5 h mit 12.5 ml n-Butyllithium (19.4 mmol) zur Reaktion gebracht (Raumtemp.). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde mit 30 ml Petrolether und 3 ml TMEDA aufgenommen und mit CO₂ derivatisiert. 3.15 g (73%); Schmp. 208-211 °C; Zers. (Lit.¹⁵⁸): 217 °C; Zers.) (aus EtOH/H₂O/THF). ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.5-7.8 (m; 4 H); 8.0-8.3 (m; 4 H); 8.8 (breites s; 1 H). Zur besseren Identifizierung wurde die Säure 43 wie unter D.5.a.B.87) in den Methylester 44 übergeführt. 954 mg 43 (4.30 mmol) ergaben 450 mg 44 (44.5%); Schmp. 109 °C (Lit.¹⁵⁹): 112 °C). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.16 (s; 3 H); 7.2-7.7 (m; 4 H); 7.8-8.2 (m; 4 H); 8.48 (breites s; 1 H).

B6) Anthracen-1,9-dicarbonsäureanhydrid (47) und Anthracen-1,9-dicarbonsäuredimethylester (48)

Wie unter B5) wurde zunächst 41 hergestellt, das mit weiteren 12.5 ml n-Butyllithium (19.4 mmol) in 5.8 ml TMEDA (4.5 g; 38.8 mmol) und 20 ml Petrolether analog zu B4) in 45 übergeführt wurde. Derivatisieren mit CO₂ bei tiefer Temp. ergab 2.05 g rohes 47, das nach Umkristallisieren aus Toluol/Eisessig 1.8 g (37%) reine Verbindung vom Schmp. 284 °C ergab (Lit.¹⁶⁰): 289-290 °C für die Dicarbonsäure).

Zur besseren Charakterisierung wurde das Anhydrid wie unter D.5.a.B.87) in den Dimethylester übergeführt. 1.0 g 47

(4.03 mmol) ergaben 0.85 48 (72%); Schmp. 143-147 °C (Lit.¹⁶¹): 149 °C). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.98 (s); 4.02 (s; zusammen 6 H); 7.2-8.65 (m; 8 H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 52.0 (CH₃); 52.1 (CH₃); 14 Signale von 123.6-133.0 (aromat. C); 168.8 (COO); 169.2 (COO).

c) Inden, Fluoren, 1-Methylnaphthalin

α) Umsetzung von Inden mit 1 Äquivalent n-Butyllithium

Zu einer Mischung aus 2.32 g Inden (20 mmol) und 2.33 g TMEDA (20 mmol) in 10 ml Petrolether wurde bei -20 °C 12.9 ml n-Butyllithium (20 mmol) gegeben. Nach kurzem Aufwärmen auf Raumtemp. wurde bei -100 °C carboxyliert. 2.6 g Indenyl-3-carbonsäure (81%); Schmp. 159-161 °C (Lit.¹⁶²): 161 °C).

β) Umsetzung von Inden mit 2 bzw. 3 Äquivalenten n-Butyllithium

3.48 g Inden (30 mmol) in 20 ml Petrolether wurde in der Kälte erst mit 6.96 g (60 mmol) bzw. 10.44 g TMEDA (90 mmol) und dann mit 38.7 ml (60 mmol) bzw. 58.1 ml n-Butyllithium (90 mmol) versetzt. Die Mischung wurde bis zum Ende der Butanentwicklung gekocht und dann zunächst bei -100 °C, dann unter Aufwärmen auf Raumtemp. durch Einleiten von CO₂ derivatisiert. Das dunkelbraune Produkt wurde mit Ether von Neutralstoffen befreit (nur geringe Aufhellung), mit HCl angesäuert und mit Ether extrahiert. Aus dem Extrakt konnte nach Durchprobieren verschiedener Lösungsmittel durch Auskochen mit Wasser eine beträchtliche Menge Indenyl-3-carbonsäure isoliert werden (0.7 g nach Umkristallisieren aus Toluol;

Identifizierung durch Schmp. und Vergleich der ^1H -NMR-Spektren mit authentischer Substanz aus dem obigen Ansatz). Das zurückbleibende rotbraune Öl von honigartiger Konsistenz konnte nicht weiter aufgetrennt werden.

γ) Lithiierung und anschließende Carboxylierung von Fluoren

3.00 g Fluoren (18.1 mmol) in 20 ml Petrolether wurde mit 2.73 ml TMEDA (18.1 mmol) und dann mit 11.7 ml n-Butyllithium (18.1 mmol) versetzt. Nach 90 min Rühren wurde bei tiefer Temp. CO_2 eingeleitet, vom gebildeten Carboxylat das Lösungsmittel abgezogen, um alles überschüssige CO_2 zu entfernen und der Rückstand mit 30 ml Ether, 6 ml TMEDA und, nach Einfrieren mit flüssigem N_2 , 11.7 ml n-Butyllithium (18.1 mmol) versetzt. Der dicke gelbe Brei wurde mit 20 ml Petrolether verdünnt und auf Raumtemp. gebracht. Nach längerem Einleiten von CO_2 wurde aufgearbeitet. 3.1 g Fluoren-9-carbonsäure (82%); Schmp. 229°C (Ethanol; Lit.⁹⁹): 232°C). Die Elementaranalyse stimmte mit der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ überein. Zur weiteren Identifizierung wurde 1.0 g Säure mit 1 g NaOH in 25 ml Wasser gelöst und gerührt⁹⁹). Das entstandene Fluoren wurde abfiltriert und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. 400 mg (58%); Schmp. $80-81^\circ\text{C}$ (Lit.¹⁵⁸): $85-86^\circ\text{C}$).

δ) Polyolithierung und anschließende Carboxylierung von Fluoren

4.0 g Fluoren (24 mmol) in 14.5 ml TMEDA (96 mmol) und 15 ml Petrolether wurden über Nacht mit 62 ml n-Butyllithium umgesetzt; am nächsten Tag wurde 1 h gekocht und nach Abkühlen filtriert (im Filtrat befanden sich vor allem Zersetzungsprodukte von TMEDA). Der Niederschlag wurde in Petrolether

suspendiert und bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit CO_2 derivatisiert. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Carbonsäuregemisch wurde wie unter γ) in $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ gelöst und mit Luftsauerstoff oxidiert, um Fluoren-9-carbonsäure als Fluoren abzuscheiden⁹⁹⁾ (1.8 g nach Umkristallisieren aus Ethanol/Wasser). Das Filtrat wurde mit HCl angesäuert; der entstehende graubraune mehlig-e Niederschlag (350 mg) ließ sich nicht weiter auf-trennen.

ε) Monolithierung und anschließende Carboxylierung von
1-Methylnaphthalin

3.0 g 1-Methylnaphthalin (21.1 mmol) in 5 ml Petrolether wurde mit 3.18 ml TMEDA (21.1 mmol) und 13.6 ml n-Butyllithium (21.1 mmol) einen Tag umgesetzt. Carboxylieren ergab sehr unreine 1-Naphthyllessigsäure; durch zweimaliges Umkristallisieren konnten 0.5 g reine Substanz isoliert werden. Schmp. $129\text{--}130\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Lit.¹⁵⁸⁾: $131\text{ }^{\circ}\text{C}$).

ζ) Dilithierung und anschließende Carboxylierung von
1-Methylnaphthalin

3.0 g 1-Methylnaphthalin (21.1 mmol) in 5 ml Petrolether wurde mit 7.0 ml TMEDA (46 mmol) und 30 ml n-Butyllithium (46 mmol) ca. 1 h auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt (Butanentwicklung) und dann bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ carboxyliert. Aus der Säurefraktion (ölig-harzig) konnte keine reine Verbindung isoliert werden; Untersuchung der Neutralfraktion (Öl) ergab, daß kein Acenaphthenon entstanden war.

6. HERSTELLUNG UND UMSETZUNG LITHIIERTER BUTATRIENE

a) Addition von Lithium an 2,2,7,7-Tetramethyl-3,5-octadiin

α) 2,2,7,7-Tetramethyl-3,5-octadiin¹⁶³⁾ (49)

Eine Mischung aus 100 ml Pyridin, 100 ml Methanol, 55 g Kupfer-II-acetat-monohydrat und 16.8 g tert. Butylacetylen wurde in einem verschlossenen Gefäß zunächst 18 h bei Raumtemp. gerührt und dann 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf 0 °C wurde auf 600 ml eisgekühlte 9 M H₂SO₄ gegossen, mit 500 ml Wasser versetzt und viermal mit insgesamt 400 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und 49 bei ca. 100 °C/20 Torr sublimiert. 13 g (78%; Lit.¹⁶³⁾: 16%) einer farblosen Kristallmasse; Schmp. 130 °C (Lit.¹⁶³): 129.5-131.5 °C). ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.25 (s).

B) 3,6-Dilithio-2,2,7,7-tetramethyl-3,4,5-octatrien (50)

In ein mit Lithiumpulver (Überschuß) beschicktes Schlenkrohr gibt man 20 ml THF und tropft bei -10 °C im Lauf von 3 h unter kräftigem Rühren 4.0 g 49 (24.7 mmol) in 40 ml THF zu. Darauf läßt man noch 1 h bei 0 °C nachrühren und filtriert die dunkelrote Lösung. Nach Abziehen des größten Teils an THF, Zugabe des gleichen Volumens an Petrolether und Kühlen auf -30 °C läßt sich 50 in Form von Einkristallen erhalten. ¹³C-NMR (Et₂O): siehe Abb. 33. ¹H-NMR (C₆D₆): die Integration ergibt H _{α} (THF) = 49.9; H_B(THF) + C(CH₃)₃ = 178.7; im Rahmen der Meßgenauigkeit ist also 1 THF pro Lithium gebunden.

Bei den ersten Ansätzen wurde Ether als Lösungsmittel verwendet. Hierbei entstand 50 nur in untergeordneter Menge; das Hauptprodukt war 51, was durch Umsetzung mit Trimethylchlorsilan bewiesen wurde. Das isolierte 1-Trimethylsilyl-3,3-dimethyl-1-butin stimmte in allen spektroskopischen Daten (^{13}C -, ^1H -NMR; MS; IR) mit unabhängig davon aus 1-Lithio-3,3-dimethyl-1-butin und Trimethylchlorsilan erhaltener Vergleichssubstanz überein.

γ) 3,6-Bis(trimethylsilyl)-2,2,7,7-tetramethyl-3,4,5-octatrien (54)

Zu der unter β) hergestellten Lösung von 50 gibt man bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 6.5 ml Me_3SiCl (5.5 g; 51 mmol), läßt 12 h bei Raumtemp. stehen, zieht das Lösungsmittel zum größten Teil i. Vak. ab und versetzt mit Wasser. Der körnige Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. 5.18 g (68%); Schmp. $76-78\text{ }^\circ\text{C}$. Raman: 2011 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$; sehr stark; IR-inaktiv). ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.25$ (s; SiMe_3 ; 9 H); 1.27 mit Seitenlinie bei 1.25 (cis-trans-Isomerie; CMe_3 ; 9 H). ^{13}C -NMR (CDCl_3): 2 Sätze von Signalen sichtbar (cis-trans-Isomere); siehe Tab. 4. MS (70 eV): $m/e = 308$ (M^+); 293 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$); 251 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$); 235 ($\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Si}_2$ (308.72)	Ber.	C 70.02	H 11.78
	Gef.	C 70.00	H 11.92

δ) 2,2,7,7-Tetramethyloct-3-in-5-en (52)

Wie unter B) wurde eine Lösung von 50 in THF hergestellt (aus 13.0 g 49), aus der ein Teil von 50 kristallin gewonnen wurde. Die Mutterlauge, die laut ^{13}C -NMR ein Gemisch aus 50 und 51 enthielt, wurde unter Argon langsam in eine eisgekühlte wäBr. KHSO_4 -Lösung eingespritzt. Aufarbeitung unter Schutzgas ergab 2.77 g 52; Sdp. $90^\circ\text{C}/15$ Torr. ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.23$; 1.27 (2 s; CH_3 ; 18 H); 5.46 (d; CH; 1 H; $J = 11.8$ Hz); 5.75 (d; CH; 1 H; $J = 11.8$ Hz). ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 28.2$ (quart. C); 29.8 (CH_3); 30.7 (CH_3); 34.0 (quart. C); 77.0 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 103.7 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 107.0 (d; CH); 151.0 (d; CH).

b) Reduktive Silylierung von 2,2,7,7-Tetramethyl-3,5-octadiin

α) 3,3,6,6-Tetrakis(trimethylsilyl)-2,2,7,7-tetramethyl-4-octin. (55)

Bei -20°C wurden 400 mg Lithium (57.6 mmol) in 50 ml THF erst mit 14 ml Me_3SiCl (11.9 g; 110 mmol), dann sofort mit 4.6 g 49 (28.4 mmol) versetzt. Nach einigen Stunden Rühren löste sich das Lithium, wobei der Ansatz zunächst dunkelbraun, dann rot, grünbraun und schließlich gelblich-braun wurde. Abdestillieren von Lösungsmittel und überschüssigem Me_3SiCl ergab einen festen Rückstand, aus dem das LiCl mit Wasser herausgelöst wurde; Umkristallisieren aus Ethanol lieferte neben 2.4 g unreinem 49 4.2 g 55 (64% bezogen auf Lithium), Schmp. $238-240.5^\circ\text{C}$. ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.28$ (s; 36 H; SiMe_3); 1.19 (s; 18 H; CMe_3). ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 4.1$ (SiMe_3); 28.5 ($\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$); 31.3 (CMe_3); 38.5 (CMe_3); 86.3 ($\text{C}\equiv\text{C}$). MS (70 eV): $m/e = 454$ (M^+); 439 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$); 397 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$).

$C_{24}H_{54}Si_4$ (455.14)	Ber.	C 63.33	H 11.98
	Gef.	C 63.39	H 12.13

c) Addition von Lithium an 3,6-Bis(trimethylsilyl)-
-2,2,7,7-tetramethyl-3,4,5-octatrien

α) 3,6-Dilithio-3,6-bis(trimethylsilyl)-2,2,7,7-tetramethyl-
-4-octin (56)

4.28 g 54 (13.9 mmol) wurden bei 0 °C mit 0.3 g Lithium (Überschuß) in 50 ml Ether im Laufe von 6 h umgesetzt. Nach Filtrieren wurde eine Probe entnommen, i. Vak. konzentriert und spektroskopiert. ^{13}C -NMR (Et_2O/C_6D_6): δ = 4.5 ($SiMe_3$); 34.5 (CMe_3); 35.4 (CMe_3); 46.0 ($C-C\equiv C$); 120.5 ($C\equiv C$). Da sich die Substanz als extrem löslich erwies (sogar in Petrolether), wurde mit 4.3 ml TMEDA (3.3 g; 28.4 mmol) versetzt. Unter Erwärmen schied sich der TMEDA-Komplex von 56 ab, der aus Ether umkristallisiert wurde (gelbe Nadeln). 1H -NMR einer Lösung in Benzol ergab, daß 1 TMEDA pro Lithium gebunden ist.

B) 3,3,6,6-Tetrakis(trimethylsilyl)-2,2,7,7-tetramethyl-
-4-octin (55) aus 56

1.3 g 56 2 TMEDA (2.3 mmol) wurden in 10 ml Ether aufgeschlämmt und mit 1 ml Me_3SiCl (Überschuß) versetzt. Nach Rühren über Nacht wurde die nun entfärbte Lösung mit wäbr. $KHSO_4$ -Lösung geschüttelt und die organische Phase abgetrennt. Trocknen (Na_2SO_4) und Abziehen des Ethers ergab nach Umkristallisieren (Ethanol) 0.98 g 55 (94%) vom Schmp. 238 °C. Die Spektren sind identisch mit denen der unter D.6.b) hergestellten Substanz.

E. ZUSAMMENFASSUNG

1. Durch ^{13}C -NMR-Untersuchungen an Allyllithium wurde mit Hilfe von Saunders Isotopenstörtechnik nachgewiesen, daß die Äquivalenz von C-1 und C-3 nicht auf einem schnellen Gleichgewicht zwischen zwei entarteten Formen mit endständig gebundenem Lithium beruht, sondern daß ein statisches System vorliegt.
2. Es gelang, durch Lithiierung von 2,2,8,8-Tetramethyl-3,6-nonadiin eine (instabile) Monolithioverbindung und eine (stabile) Dilithioverbindung herzustellen. Die Monolithioverbindung konnte durch Einführung eines Substituenten in Stellung 5 stabilisiert werden. Alle Verbindungen wurden durch ^{13}C -NMR-Spektren und Derivatisierung mit Trimethylchlorsilan identifiziert; das (stabile) Umlagerungsprodukt der Monolithioverbindung wurde zusätzlich auf anderem Wege hergestellt und zwecks genauerer Strukturbestimmung stufenweise bis zu einer Verbindung mit absolut sicherer Struktur (5,5-Bis(trimethylsilyl)-2,2,8,8-tetramethyl-3,6-nonadiin) umgesetzt. Von der Dilithioverbindung wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt; sie erwies sich als zumindest im Festzustand kovalent aufgebaut mit Komplexierung eines Lithiumatoms durch eine acetylenische Gruppe.
3. Da 1,4-Dilithio-1,3-butadien selbst experimentell bisher nicht zugänglich ist, sollte zumindest von dessen Dibenzo-
verbindung (2,2'-Dilithiobiphenyl; 13) eine Röntgenstruk-

turanalyse angefertigt werden. Es erwies sich, daß sich 13 in recht guter Ausbeute durch direkte Metallierung von Biphenyl mit n-Butyllithium in Gegenwart von TMEDA herstellen läßt. Das so gebildete 13 enthielt zwei Äquivalente TMEDA. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigte die berechnete Struktur; die "Butadieneinheit" wird hier doppelt und symmetrisch von Lithium überbrückt. Anhand einiger Beispiele wurde die synthetische Nutzbarkeit des so hergestellten 13 demonstriert. Zur Klärung der mechanistischen Aspekte wurde auch die Weitermetallierung analoger Systeme untersucht: während Phenanthren keine vergleichbaren Ergebnisse liefert, gelingt die Weitermetallierung von 2-Lithiobiphenyl umso besser. Eine befriedigende Erklärung für dieses Verhalten konnte anhand der sterischen Verhältnisse in den intermediären Komplexen bzw. Assoziaten der zu metallierenden Substrate mit dem metallierenden Agens gegeben werden.

4. Als nächstes wurde versucht, die beim Biphenyl gefundenen Ergebnisse auf andere aromatische Systeme zu übertragen. Naphthalin und Anthracen ließen sich nicht in der gewünschten Weise metallieren, wohl aber 1-Lithionaphthalin und 9-Lithioanthracen. Die Bildung von 1,8-Dilithionaphthalin und 1,9-Dilithioanthracen (bewiesen durch Umsetzung mit D_2O und CO_2) konnte zusätzlich zu den unter 3. gefundenen Argumenten sterischer Art durch Untersuchung der elektronischen Effekte mit Hilfe der MNDO-Methode erklärt werden. Ein Indiz für das notwendige Auftreten gemischter

Assoziat mit n-Butyllithium ist, daß die TMEDA-Komplexe der Monolithioverbindungen von Inden, Fluoren und 1-Methylnaphthalin, bei denen das Lithium bereits im Monomeren koordinativ abgesättigt ist, nicht regiospezifisch weiter lithiiert werden können.

5. Auf der Suche nach einem zumindest partiell lithiierten Butatrien konnte durch Addition von Lithium an 2,2,7,7-Tetramethyl-3,5-octadiin ein 1,4-Dilithioderivat hergestellt werden, das sich mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse als das Dimere des cis-Isomeren charakterisieren ließ. Hierbei ist Solvation durch einen starken Liganden (THF) für die Stabilität wesentlich. Umsetzung mit Trimethylchlorsilan ergab unter cis-trans-Isomerisierung das entsprechende Bis(trimethylsilyl)butatrien, das wiederum Lithium zu einem 1,4-Dilithio-2-butin addieren konnte. Das hieraus erhältliche hochsubstituierte Tetrakis(trimethylsilyl)-2-butin ließ sich auch direkt durch reduktive Silylierung von 2,2,7,7-Tetramethyl-3,5-octadiin erhalten.

F. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) W. Schlenk und J. Holtz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50, 262 (1917).
- 2) Zusammenfassende Werke und Übersichtsartikel:
 - a) U. Schöllkopf in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/1, S. 87ff, Thieme, Stuttgart 1970;
 - b) J.C. Stowell, Carbanions in Organic Synthesis, Wiley Interscience, New York 1979;
 - c) B.J. Wakefield, The Chemistry of Organolithium Compounds, Pergamon Press, Oxford 1974;
 - d) G.E. Coates, M.L.H. Green und K. Wade, Organometallic Compounds, 3. Aufl., Bd. 1, S. 1-42, Methuen, London 1967;
 - e) T.L. Brown, Adv. Organomet. Chem. 3, 365 (1965);
 - f) T.L. Brown, Pure Appl. Chem. 23, 447 (1970);
 - g) J.P. Oliver, Adv. Organomet. Chem. 15, 235 (1977);
 - h) L.D. McKeever in "Ions and Ion Pairs in Organic Reactions" (Ed. M. Szwarc), Bd. 1, S. 263-287, Wiley Interscience, New York 1972;
 - i) M. Schlosser, Polare Organometalle, Springer, Heidelberg 1973;
 - k) "Annual Surveys"; z. Zt. neuester Artikel: E.M. Kaiser, J. Organomet. Chem. 227, 1 (1982). Auf die früheren "Surveys" wird dort sukzessive verwiesen.
- 3) "The Cambridge Crystallographic Data Centre" siehe F.H. Allen, S. Bellard, M.D. Brice, B.A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B.G. Hummelink-Peters, O. Kennard, W.D.S. Motherwell, J.R. Rodgers und D.G. Watson, Acta Crystallogr. B35, 2331 (1979).
- 4) G.B. Ellison, P.C. Engelking und W.C. Lineberger, J. Am. Chem. Soc. 100, 2556 (1978).
- 5) C.H. Wu und H.R. Ihle, Chem. Phys. Lett. 61, 54 (1979).
- 6) A. Streitwieser, Jr., J.E. Williams, Jr., S. Alexandratos und J.M. McKelvey, J. Am. Chem. Soc. 98, 4778 (1976).

- 7) A. Streitwieser, Jr., J. Organomet. Chem. 156, 1 (1978).
- 8) L. Andrews, J. Chem. Phys. 47, 4834 (1967).
- 9) L. Andrews und T.G. Carver, J. Phys. Chem. 72, 1743 (1968).
- 10) P.v.R. Schleyer, J. Chandrasekhar, A.J. Kos, T. Clark und G. Spitznagel, J.C.S. Chem. Comm. 1981, 882.
- 11) a) E. Weiß und E.A.C. Lucken, J. Organomet. Chem. 2, 197 (1964);
b) E. Weiß und G. Hencken, J. Organomet. Chem. 21, 265 (1970).
- 12) a) H. Dietrich, Acta Cryst. 16, 681 (1963);
b) H. Dietrich, J. Organomet. Chem. 205, 291 (1981).
- 13) G. Fraenkel, M. Henrichs, J.M. Hewitt, B.M. Su und M.J. Geckle, J. Am. Chem. Soc. 102, 3345 (1980).
- 14) a) L.D. McKeever, R. Waack, M.A. Doran und E.B. Baker, J. Am. Chem. Soc. 90, 3244 (1968); 91, 1057 (1969);
b) L.D. McKeever und R. Waack, J.C.S. Chem. Comm. 1969, 750;
c) W. McFarlane und D.S. Rycroft, J. Organomet. Chem. 64, 303 (1974);
d) H. Siegel, K. Hiltbrunner und D. Seebach, Angew. Chem. 91, 845 (1979).
- 15) T. Clark, J. Chandrasekhar und P.v.R. Schleyer, J.C.S. Chem. Comm. 1980, 672.
- 16) R. Zerger, W. Rhine und G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 96, 6048 (1974).
- 17) T. Clark, P.v.R. Schleyer und J.A. Pople, J.C.S. Chem. Comm. 1978, 137.
- 18) H. Köster, D. Thoennes und E. Weiß, J. Organomet. Chem. 160, 1 (1978).
- 19) A.W. Langer, Adv. Chem. Ser. 130, 1 (1974).
- 20) R.P. Zerger und G.D. Stucky, J.C.S. Chem. Comm. 1973, 44.
- 21) D. Thoennes und E. Weiß, Chem. Ber. 111, 3157 (1978).
- 22) M. Walczak, K. Walczak, R. Mink, M.D. Rausch und G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 100, 6382 (1978).

- 23) M. Walczak und G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 98, 5531 (1976).
- 24) N.S. Posnia und A.V. Bajaj, Chem. Rev. 79, 389 (1979).
- 25) J. Smid, Angew. Chem. 84, 127 (1972).
- 26) a) W.E. Rhine, J.H. Davis und G.D. Stucky, J. Organomet. Chem. 134, 139 (1977);
- b) M. Walczak und G.D. Stucky, J. Organomet. Chem. 97, 313 (1975);
- c) W.E. Rhine und G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 97, 737 (1975);
- d) S.P. Patterman, I.L. Karle und G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 92, 1150 (1970);
- e) J.J. Brooks und G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 94, 7333 (1972);
- f) J.J. Brooks, W.E. Rhine und G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 94, 7339 (1972);
- g) J.J. Brooks, W.E. Rhine und G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 94, 7346 (1972);
- h) W.E. Rhine, J. Davis und G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 97, 2079 (1975);
- i) B. Bogdanović, C. Krüger und B. Wermeckes, Angew. Chem. 92, 844 (1980);
- k) S.K. Arora, R.B. Bates, W.A. Beavers und R.S. Cutler, J. Am. Chem. Soc. 97, 6271 (1975);
- l) D. Bladauski, W. Broser, H.-J. Hecht, D. Rewicki und H. Dietrich, Chem. Ber. 112, 1380 (1979);
- m) D. Bladauski und D. Rewicki, Chem. Ber. 110, 3920 (1977).
- 27) a) D.J. Peterson, J. Organomet. Chem. 9, 373 (1967);
- b) G.G. Eberhardt und W.A. Butte, J. Org. Chem. 29, 2928 (1964);
- 28) Für eine Übersicht siehe Lit. 2h; siehe auch T.E. Hogen-Esch, Advan. Phys. Org. Chem. 15, 153 (1977).
- 29) P. West, J.I. Purmont und S.V. McKinley, J. Am. Chem. Soc. 90, 797 (1968).

- 30) J.F.C.M. van Dongen, H.W.D. van Dijkman und M.J.A. de Bie,
Rec. Trav. Chim. 93, 29 (1974).
- 31) G.R. Brubaker und P. Beak, J. Organomet. Chem.
136, 147 (1977).
- 32) E.R. Tidwell und B.R. Russell, J. Organomet. Chem.
80, 175 (1974).
- 33) J.F. Sebastian, J.R. Grunwell und B. Hsu,
J. Organomet. Chem. 78, C1 (1974).
- 34) A. Bongini, G. Cainelli, G. Cardillo, P. Palmieri und
A. Umani-Ronchi, J. Organomet. Chem. 110, 1 (1976).
- 35) T. Clark, E.D. Jemmis, P.v.R. Schleyer, J.S. Binkley
und J.A. Pople, J. Organomet. Chem. 150, 1 (1978).
- 36) J.B. Thompson und W.T. Ford, J. Am. Chem. Soc.
101, 5459 (1979).
- 37) a) J.W. Faller, H.H. Murray und M. Saunders,
J. Am. Chem. Soc. 102, 2306 (1980) und dort zit. Lit.;
- b) F.A.L. Anet, V.J. Basus, A.P.W. Hewett und M. Saunders,
J. Am. Chem. Soc. 102, 3946 (1980) und dort zit. Lit.
- 38) H. Köster und E. Weiß, Chem. Ber. 115, 3422 (1982).
- 39) a) J.P.C.M. van Dongen, Dissertation Universität
Utrecht 1974;
- b) H. Reeps, Dissertation Universität München 1976.
- 40) T.L. Chwang und R. West, J. Am. Chem. Soc.
95, 3324 (1973).
- 41) A.J. Kos und P.v.R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 42) W. Priester und R. West, J. Am. Chem. Soc.
98, 8426 (1976).
- 43) A.J. Kos und P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc.
102, 7928 (1980).
- 44) a) W. Schlenk und E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem.
463, 71 (1928);
- b) L.I. Smith und H.J. Hoehn, J. Am. Chem. Soc.
63, 1184 (1941).
- 45) W.H. Atwell, D.R. Weyenberg und H. Gilman,
J. Org. Chem. 32, 885 (1967).
- 46) H. Hoberg und V. Gotor, J. Organomet. Chem. 149, 5 (1978).

- 47) a) J.E. Mulvaney, Z.G. Gardlund, S.L. Gardlund und D.J. Newton, J. Am. Chem. Soc. 88, 476 (1966);
b) J.E. Mulvaney und L.J. Carr, J. Org. Chem. 33, 3286 (1968);
c) D.J. Curtin und R.P. Quirk, Tetrahedron 24, 5791 (1968);
d) J.E. Mulvaney und D.J. Newton, J. Org. Chem. 34, 1936 (1969).
- 48) U. Schöllkopf in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/1, S. 148, 156, Thieme, Stuttgart 1970.
- 49) *ibid.* S. 57-61.
- 50) a) R. West, P.A. Carney und I.C. Mineo, J. Am. Chem. Soc. 87, 3788 (1965);
b) R. West und P.C. Jones, *ibid.* 91, 6156 (1969);
c) W. Priester, R. West und T.L. Chwang, *ibid.* 98, 8413 (1976);
d) W. Priester und R. West, *ibid.* 98, 8421 (1976).
- 51) W. Ried und J. Schönherr, Chem. Ber. 93, 1870 (1960).
- 52) Privatmitteilung von Prof. L. Brandsma an Prof. P.v.R. Schleyer, April 1981.
- 53) a) R. Mantione, A. Alves, P. Montijn, G.A. Wildschut, H.J.T. Bos und L. Brandsma, Rec. Trav. Chim. 89, 97 (1970);
b) P.E. van Rijn, R.H. Everhardus und L. Brandsma, *ibid.* 99, 179 (1980).
- 54) P.J. Stang und M.R. White, J. Am. Chem. Soc. 103, 5429 (1981).
- 55) H. Hopf in "The chemistry of ketenes, allenes and related compounds" (Ed. S. Patai), S. 872, Wiley, Chichester 1980.
- 56) M. Schlosser, Angew. Chem. 86, 751 (1974).
- 57) D. Seyferth und M.A. Weiner, J. Org. Chem. 24, 1395 (1959); *ibid.* 26, 4797 (1961); Org. Synth. 41, 30 (1961).
- 58) J.J. Eisch und A.M. Jacobs, J. Org. Chem. 28, 2145 (1963).
- 59) T.E. Londergan, U.S. Patent 2,734,091 (7. Febr. 1956).

- 60) Die Messung wurde bei möglichst tiefer Temperatur durchgeführt, um intermolekularen Lithiumaustausch zu unterdrücken. Dafür mußte eine größere Linienbreite in Kauf genommen werden.
- 61) a) J.E. Bartmess, W.J. Hehre, R.T. McIver, Jr., und L.E. Overman, J. Am. Chem. Soc. 99, 1976 (1977);
b) G. Boche, K. Buckl, D. Martens, D.R. Schreiner und H.-U. Wagner, Chem. Ber. 112, 2961 (1979).
- 62) J. Chandrasekhar, J.G. Andrade und P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 103, 5609 (1981).
- 63) a) S. Bywater und D.J. Worsfold, J. Organomet. Chem. 159, 229 (1978);
b) S. Bywater, D.J. Patmore und D.J. Worsfold, ibid. 135, 145 (1977).
- 64) W. Neugebauer und P.v.R. Schleyer, J. Organomet. Chem. 198, C1 (1980).
- 65) S. Brownstein, S. Bywater und D.J. Worsfold, J. Organomet. Chem. 199, 1 (1980).
- 66) M. Schlosser und M. Stähle, Angew. Chem. 92, 497 (1980).
- 67) M. Stähle und M. Schlosser, J. Organomet. Chem. 220, 277 (1981).
- 68) M. Schlosser und M. Stähle, Angew. Chem. 94, 142 (1982).
- 69) a) E.D. Jemmis, Dissertation Princeton University 1978;
b) E.D. Jemmis, J. Chandrasekhar und P.v.R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 101, 2848 (1978).
- 70) a) W. Neugebauer, Diplomarbeit bei Prof. P.v.R. Schleyer, Universität Erlangen-Nürnberg 1979.
b) J. Klein in "The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond" (Ed. S. Patai), Part 1, S. 343ff, Wiley, Chichester 1978.
- 71) H. Spiessacke und W.G. Schneider, Tetrahedron Lett. 1961, 468.
- 72) H. Taniguchi, I.M. Mathai und S.I. Miller, Tetrahedron 22, 867 (1966).
- 73) W.J. Gensler und A.P. Mahadevan. J. Am. Chem. Soc. 77, 3076 (1955).

- 74) F. Jaffe, J. Organomet. Chem. 23, 53 (1970).
- 75) Den Herren B. Schubert und Prof. E. Weiß sei für die Messung und Auswertung herzlich gedankt.
- 76) H. Beyer, Lehrbuch der Organischen Chemie, 13./14. Aufl., S. 74, S. Hirzel Verlag, Leipzig 1967.
- 77) H.W. Gschwend und H.R. Rodriguez in "Organic Reactions", Bd. 26, S. 1-360, Wiley, New York 1979.
- 78) A.F. Halasa, J. Organomet. Chem. 31, 369 (1971).
- 79) J.J. Eisch und W.C. Kaska, J. Am. Chem. Soc. 84, 1501 (1962).
- 80) H. Gilman und R.L. Bebb, J. Am. Chem. Soc. 61, 109 (1939).
- 81) D.A. Shirley, J.R. Johnson, Jr. und J.P. Hendrix, J. Organomet. Chem. 11, 209 (1968).
- 82) a) G. Wittig und W. Herwig, Chem. Ber. 87, 1511 (1954);
b) G. Wittig und G. Lehmann, ibid. 90, 876 (1957).
- 83) H.-W. Schwichten, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 65, 1605 (1932).
- 84) H. Gilman und R.D. Gorsich, J. Am. Chem. Soc. 77, 6380 (1955).
- 85) a) H. Gilman und R.D. Gorsich, J. Am. Chem. Soc. 80, 3243 (1958);
b) H. Gilman und R.D. Gorsich, ibid. 80, 1883 (1958).
- 86) R. Gelius, Angew. Chem. 72, 322 (1960).
- 87) E. Amberger und M.-R. Kula, Chem. Ber. 96, 2562 (1963).
- 88) E. Breitmaier und W. Voelter, ¹³C NMR Spectroscopy, S. 175, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 89) F.B. Hull, J. Am. Chem. Soc. 60, 321 (1938).
- 90) Entnommen aus: W. Neugebauer, A.J. Kos und P.v.R. Schleyer, J. Organomet. Chem. 228, 107 (1982).
- 91) a) M.J.S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899, 4907 (1977);
b) M.J.S. Dewar und H.S. Rzepa, ibid. 100, 58 (1978);
c) M.J.S. Dewar und M.L. McKee, ibid. 99, 5231 (1977);

- d) M.J.S. Dewar, M.L. McKee und H.S. Rzepa,
ibid. 100, 3607 (1978).

Die Lithium-Parametrisierung von W. Thiel und T. Clark,
unveröffentlicht, ist mangels genügend experimenteller
Werte als noch nicht endgültig anzusehen.

- 92) A.J. Kos, E.D. Jemmis; P.v.R. Schleyer, R. Gleiter,
U. Fischbach und J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc.
103, 4996 (1981).
- 93) M.F. Lappert, C.L. Raston, B.W. Skelton und A.H. White,
J.C.S. Chem. Comm. 1982, 14.
- 94) R.V. Young, Iowa Coll. J. 12, 177 (1937);
C. A. 32, 4979 (1938).
- 95) M.D. Rausch und D.J. Ciappenelli, J. Organomet. Chem.
10, 127 (1967); siehe auch: G.G. Eberhardt und W.A. Butte,
J. Org. Chem. 10, 127 (1967).
- 96) H.R. Rogers und J. Honk, J. Am. Chem. Soc. 104, 522 (1982).
- 97) D.J. Schaeffer und H.E. Zieger, J.Org. Chem.
34, 3958 (1969).
- 98) H.J.S. Winkler, R. Bollinger und H. Winkler,
J. Org. Chem. 32, 1700 (1967).
- 99) A. Jeanes und R. Adams, J. Am. Chem. Soc.
59, 2608, 2620 (1937).
- 100) W. Neugebauer, T. Clark und P.v.R. Schleyer, eingereicht.
- 101) G.W.H. Cheeseman und S.G. Greenberg,
J. Organomet. Chem. 166, 139 (1979).
- 102) H.M. Walborsky und P. Ronman, J. Org. Chem. 43, 731 (1978).
- 103) K. Fukui, Theory of Orientation and Stereoselection,
Vol. 2, Springer, Berlin 1975.
- 104) R. West und P.C. Jones, J. Am. Chem. Soc. 90, 2656 (1968).
- 105) D.R. Armstrong, P.G. Perkins und J.J.P. Stewart,
J.C.S. Dalton 1973, 838.
- 106) H. Schmidbaur, A. Schier und U. Schubert,
Nachr. Chem. Tech. Lab. 30, 841 (1982).
- 107) W.E. Rhine, G.D. Stucky und S.W. Peterson,
J. Am. Chem. Soc. 97, 6401 (1975).

- 108) E. Kaufmann, Diplomarbeit bei Prof P.v.R. Schleyer, Universität Erlangen-Nürnberg 1982.
- 109) H. Hoberg, V. Gotor und R. Mynott, J. Organomet. Chem. 149, 1 (1978).
- 110) W. Schlenk und E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463, 82 (1928).
- 111) a) I.B. Goldberg und A.J. Bard, Chem. Phys. Lett. 7, 139 (1970);
b) J.G. Broadhurst und E. Warhurst, J. Chem. Soc. (A) 351 (1966).
- 112) J.P.C.M. van Dongen, M.J.A. de Bie und R. Steur, Tetrahedron Lett. 1973, 1371.
- 113) H. Yamazaki, J.C.S. Chem. Comm. 1976, 841.
- 114) J.R. Fritch, K.P.C. Vollhardt, M.R. Thompson und V.W. Day, J. Am. Chem. Soc. 101, 2768 (1979).
- 115) A.N. Nesmeyanov und A.E. Borisov, Tetrahedron 1, 158 (1957).
- 116) D.J. Cram, Fundamentals of Carbanion Chemistry, S. 130-135, Academic Press, New York 1965 sowie dort zitierte Literatur.
- 117) a) D.Y. Curtin, H.W. Johnson, Jr. und E.G. Steiner, J. Am. Chem. Soc. 77, 4566 (1955);
b) A.N. Nesmeyanov, A.E. Borisov und N.A. Volkenau, Izv. Akad. Nauk SSSR, 1954, 992; C. A. 49, 6892 (1955);
c) D.Y. Curtin und J.W. Crump, J. Am. Chem. Soc. 80, 1922 (1958);
d) D.Y. Curtin und W.J. Koehl, Jr., J. Am. Chem. Soc. 84, 1967 (1962);
e) E.J. Panek, B.L. Neff, H. Chu und M.G. Panek, J. Am. Chem. Soc. 97, 3996 (1975);
f) R. Knorr und E. Latke, Tetrahedron Lett. 1977, 3969;
g) R. Knorr, E. Latke und E. Rappke, Chem. Ber. 114, 1581 (1981).
- 118) L. Brandsma, P.E. van Rijn, H.D. Verkruijsse und P.v.R. Schleyer, Angew. Chem. 94, 875 (1982).

- 119) D.R.M. Walton und F. Waugh, J. Organomet. Chem. 37, 45 (1972).
- 120) F. Gerson, J. Heinzer, H. Bock, H. Alt und H. Seidl, Helv. Chim. Acta 51, 707 (1968).
- 121) A.J. Kos und P.v.R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 122) Wir danken Herrn J.J. Stezowski und Herrn Geiger herzlich für die Messung und die Auswertung.
- 123) W. Runge in "The chemistry of ketenes, allenes and related compounds" part 1 (Ed. S. Patai), S. 65-68, Wiley, Chichester 1980.
- 124) A.B.A. van den Berg, Dissertation Universität Utrecht 1982; S. 31ff, 43ff.
- 125) D.H. Ballard und H. Gilman, J. Organomet. Chem. 15, 321 (1968).
- 126) R.L. Merker und M.J. Scott, J. Organomet. Chem. 4, 98 (1965).
- 127) a) R. Nahon und A.R. Day, J. Org. Chem. 30, 1973 (1965);
b) S.F. Sisenwine und A.R. Day, J. Org. Chem. 32, 1770 (1967);
c) J.M. Edinger und A.R. Day, J. Org. Chem. 36, 240 (1971);
d) J.M. Edinger, S.F. Sisenwine und A.R. Day, J. Org. Chem. 36, 3614 (1971).
- 128) R. Amstutz, J.D. Dunitz und D. Seebach, Angew. Chem. 93, 487 (1981).
- 129) L.J. Guggenberger und R.R. Schrock, J. Am. Chem. Soc. 97, 2935 (1975).
- 130) H. Bock und H. Seidl, J. Am. Chem. Soc. 90, 5694 (1968).
- 131) H. Dietrich und D. Rewicki, J. Organomet. Chem. 205, 281 (1981).
- 132) T. Yoshino, Y. Manabe und Y. Kikuchi, J. Am. Chem. Soc. 86, 4670 (1964).
- 133) Persönliche Mitteilung von Prof. G. Fraenkel.

- 134) G. Köbrich und D. Merkel, Liebigs Ann. Chem. 761, 50 (1972).
- 135) a) R.H. Shapiro, Org. React. 23, 405 (1976) sowie dort zitierte Literatur;
b) R.H. Shapiro, M.F. Lipton, K.J. Kolonko, R.L. Buswell und L.A. Capuano, Tetrahedron Lett. 1975, 1811;
c) J.E. Stemke und F.T. Bond, Tetrahedron Lett. 1975, 1815.
- 136) Organikum, 15. Aufl., S. 796, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.
- 137) Analogvorschrift für die Herstellung von 1,1-Dideutero-2-propen-1-ol aus Acryloylchlorid:
R.D. Schuetz und F.W. Millard, J. Org. Chem. 24, 297, 299 (1959).
- 138) Beil. 1 (III), 1874.
- 139) Vorschrift für die undeuterte Verbindung:
D.G. Coe, S.R. Landauer und H.N. Rydon, J. Chem. Soc. 1954, 2281.
- 140) M. Fishwick und M.G.H. Wallbridge, J. Organomet. Chem. 25, 69 (1970).
- 141) E.D. Venus-Danilowa und S.N. Danilow, Zh. Obshch. Khim. 2, 655 (1932).
- 142) P.D. Bartlett und L.J. Rosen, J. Am. Chem. Soc. 64, 543 (1942).
- 143) V. Jäger in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/2a, S.667, Thieme, Stuttgart 1977.
- 144) G. Maier, S. Pfriem, K.-D. Malsch, H.-O. Kalinowski und K. Dehnicke, Chem. Ber. 114, 3988 (1981).
- 145) C.D. Nenitzescu und D. Curcaneanu, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 70, 346, 348 (1937).
- 146) L. Mascarelli und D. Gatti, Gazz. Chim. Ital. 67, 807, 811 (1937).
- 147) Aufspaltung durch Kopplung mit ^{117}Sn und ^{119}Sn .
- 148) R.C. Jones und M.B. Neuworth, J. Am. Chem. Soc. 66, 1497, 1499 (1944).

- 149) E. Khotinsky und R. Patzewitch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 3106 (1909).
- 150) F. Ullmann und R. v. Wurstemberger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 4105 (1905).
- 151) M.S. Newman und T.J. O'Leary, J. Am. Chem. Soc. 68, 258 (1946).
- 152) S. Kato, H. Yoshida und M. Katagiri, J. Soc. Org. Synth. Chem. Japan 14, 725 (1956); C. A. 51, 8053 (1957).
- 153) C. Graebe und E. Gfeller, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25, 652 (1892).
- 154) A. Behr und W.A. van Dorp, Liebigs Ann. Chem. 172, 263, 273 (1874).
- 155) K.C. Bass, Org. Synth. 42, 48 (1962).
- 156) A. Roedig in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. V/4, S. 254, Thieme, Stuttgart 1960.
- 157) W.E. Bachmann und M.C. Kloetzel, J. Org. Chem. 3, 55 (1939).
- 158) D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. II, 3. Aufl., Springer, Berlin 1964.
- 159) K. Lauer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 70, 1288, 1292 (1937).
- 160) H. Hopf und H. Ohlinger, Angew. Chem. 61, 183 (1949).
- 161) M. Kardos, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46, 2086, 2088 (1913).
- 162) O. Süss, Liebigs Ann. Chem. 556, 65, 81 (1944).
- 163) H.O. House und M.J. Umen, J. Org. Chem. 38, 3893, 3898 (1973).

G. QUELLENVERZEICHNIS

- Abb. 1 entnommen aus Lit. 11b mit freundlicher Genehmigung
des Verlags Elsevier Sequoia S. A., Lausanne.
- Abb. 2 entnommen aus Lit. 21 und
- Abb. 5 entnommen aus Lit. 26l mit freundlicher Genehmigung
des Verlags Chemie, Weinheim.
- Abb. 3 entnommen aus Lit. 22,
- Abb. 4 entnommen aus Lit. 23,
- Abb. 6 entnommen aus Lit. 26c und
- Abb. 7 entnommen aus Lit. 26f mit freundlicher Genehmigung
der American Chemical Society, Washington D. C.
- Abb. 8, 20 und 34 wurden freundlicherweise von
Dr. A.J. Kos und
- Abb. 31 und 32 von Dr. T. Clark zur Verfügung gestellt.

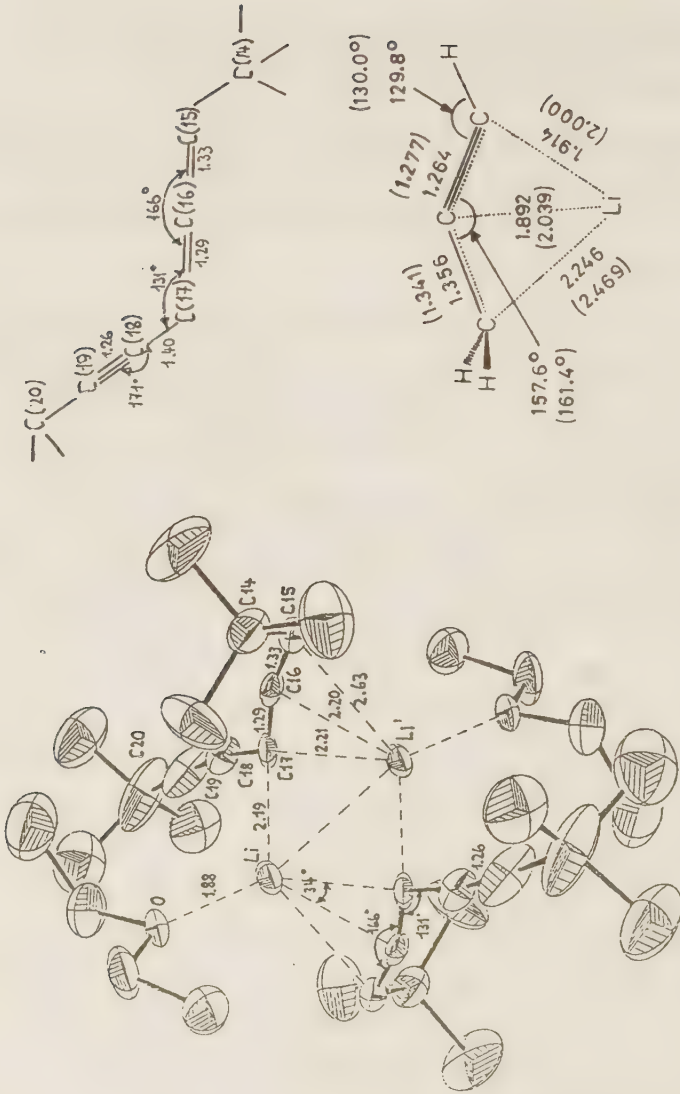
H. ANHANG

1. RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON 5-(LITHIO-DIETHYLETHER)- -2,2,8,8-TETRAMETHYLNONA-3-IN-5,6-DIEN (8b)¹⁶⁴⁾

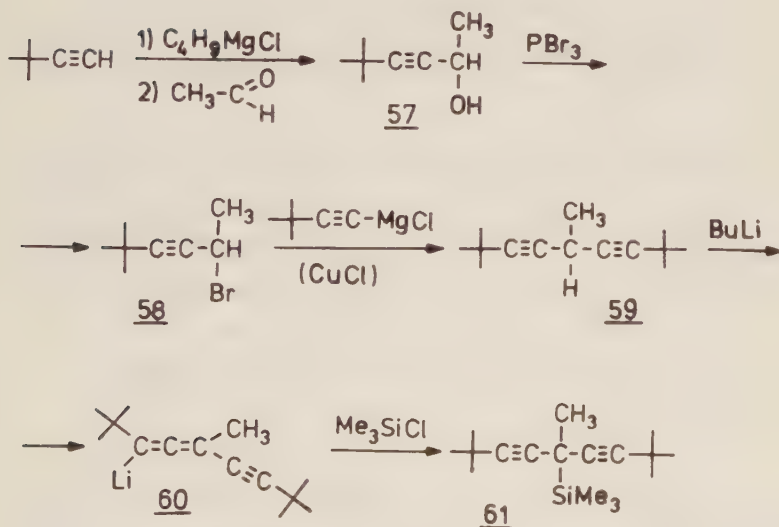
Die Verbindung 8b wurde hergestellt wie unter D.3.m) beschrieben. Durch Integration des ¹H-NMR-Spektrums in Benzol wurde sichergestellt, daß ein Ethermolekül pro Lithiumatom komplex gebunden ist.

Der Transfer von 8b in die Kapillaren glückte wegen schneller Verwitterung der Kristalle erst, nachdem das verwendete Argon mit Etherdampf gesättigt wurde. Die bis jetzt vorliegenden Messungen wurden bei 113 K durchgeführt. Die Struktur wurde mit MULTAN¹⁶⁵⁾ gelöst; da die Atomparameter nicht mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert werden konnten (die Optimierung gelang jedoch mit Fouriermethoden) und die Reflexe verbreitert waren, wurde auf eine Phasenumwandlung bei tiefer Temperatur geschlossen. Messungen bei Raumtemperatur sind daher für die nächste Zukunft geplant.

Abb. 38 zeigt das vorläufige Ergebnis. 8b liegt als Dimeres mit einem Symmetriezentrum vor. Man erkennt eine typische Allenyllithiumeinheit und einen nur wenig beeinflussten acetylenischen Substituenten. Der Vergleich mit Berechnungen an Allenyllithium¹⁶⁶⁾ (siehe Abb. 38) zeigt auffällige Übereinstimmung. Die absoluten Werte der C-Li-Abstände werden zwar durch die Berechnungen unterschätzt (wenn auch mit besserem Datensatz eine deutliche Angleichung an das Experiment eintritt), doch sind die Zahlenverhältnisse richtig wiedergegeben.



2. RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON 7-(LITHIO-TETRAHYDROFURAN)-
-2,2,5,8,8-PENTAMETHYLNONA-3-IN-5,6-DIEN¹⁶⁴⁾



Schema 11 Herstellung der Titelverbindung 60 über das Diin 59

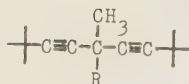
Da die Verbindung 8a (siehe D.3.d)) zu instabil war, um durch Röntgenstrukturanalyse untersucht zu werden, war das nächste Ziel, den Wasserstoff an C-5 durch eine Methylgruppe zu ersetzen und damit Umlagerungen wie zu 8b zu unterbinden. Es war zu erwarten, daß von der abgewandelten Lithiumverbindung stabile Einkristalle erhalten werden konnten; diese sollten darauf

untersucht werden, ob die in Abb. 8 wiedergegebene, berechnete Struktur zutreffend ist.

Die Herstellung der unmittelbaren Vorstufe 59 gelang ohne Schwierigkeiten nach konventionellen Methoden. Lithiierung ergab 60, das sich aus THF/Benzol umkristallisieren ließ.

Die so erhaltenen Kristalle hatten die Zusammensetzung 60 · THF · 1/2 C₆H₆.

60 wurde durch Trimethylsilylierung zu 61 und durch ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert; man erhält ein symmetrisches Spektrum, wobei die chemischen Verschiebungen etwas lösungsmittelabhängig sind. Die auf S. 42 angeführte Gegenüberstellung der chemischen Verschiebungen von 8a und 10 mit denen der acetylenischen Vorstufen kann hier auf 60 (in Diethylether) erweitert werden.



$$\text{R} = \text{H}: \quad 87.9; \quad 79.0$$

$$\text{R} = \text{Li}: \quad 106.5; \quad 124.6$$

$$\hline \sum \Delta\delta: \quad 64.2$$

Die Tieffeldverschiebung ist hier also verblüffend hoch. Bei Substitution an C-5 muß es also in der Reihe CH₃ > H > SiMe₃ abnehmende Strukturänderungen im Laufe der Lithiierung geben. Abb. 39 zeigt, daß man aus den NMR-Daten von 59 und 60 eine fluktuierende In-Allenyllithium-Struktur erschließen kann.

$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \\ \quad \quad \quad \\ 105.0 \quad 129.8 \quad 49.1 \quad 129.8 \quad 105.0 \\ \text{Li} \\ \\ 17.1 \quad 50.8 \quad 31.4 \quad 50.8 \quad 17.1 \end{array} $	Δ	
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \\ \quad \quad \quad \\ 87.9 \quad 79.0 \quad 17.7 \quad 79.0 \quad 87.9 \end{array} $		$ \begin{array}{c} \text{HC} \equiv \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ 67 \quad 85 \quad 5 \\ 20.2 \quad 109 \quad 36.6 \end{array} $
$ \begin{array}{c} \text{Li} \quad \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \equiv \text{C} \text{---} \\ \quad \quad \quad \\ 122.1 \quad 180.6 \quad 49.1 \quad 79.0 \quad 87.9 \end{array} $	Δ'	$ \begin{array}{c} \text{Li} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HC} \equiv \text{C} \equiv \text{CH}_2 \\ 87.2 \quad 194.0 \quad 41.6 \end{array} $
$\sum \Delta': 167.2$		$\sum \Delta': 165.8$

Abb. 39 Untersuchung, ob die ^{13}C -NMR-Verschiebungen von 60 in THF gegenüber 59 mit einer fluktuierenden Struktur in Einklang sind. 1. Reihe: gemessene Werte für 60. 2. Reihe: gemessene Werte für die Vorstufe 59; rechts zum Vergleich Literaturwerte für Propin³⁰⁾. 3. Reihe: links erschlossene Werte für ein Topomeres mit In-Allenyllithium-Struktur; rechts zum Vergleich eigene Werte für Allenyllithium (siehe S. 30). Sowohl Δ' als auch $\sum \Delta'$ stimmen recht gut überein

Kristalldaten: $C_{21}H_{32}O Li$, $M = 307.425$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$.

$a = 9.775(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 109.71(2)^\circ$

$b = 10.268(3) \text{ \AA}$; $\beta = 91.20(1)^\circ$

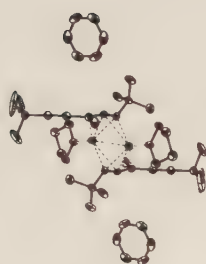
$c = 10.738(2) \text{ \AA}$; $\gamma = 93.14(2)^\circ$

$V = 1012 \text{ \AA}^3$; $Z = 2$; $D_c = 1.008 \text{ g cm}^{-3}$ (113 K).

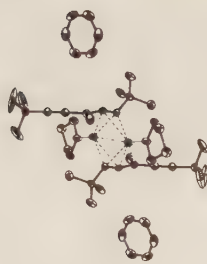
Zur Messung wurde graphitmonochromierte $Mo-K_\alpha$ -Strahlung verwendet; $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$. Die Probe wurde unter Argon in einer Kapillare befestigt; 15776 Intensitäten ($2^\circ < \theta < 26^\circ$) wurden bei 113 K aufgenommen. Mittelung über die symmetrisch äquivalenten Meßwerte lieferte einen Datensatz von 3960 unabhängigen Reflexen. $R(F^2) = 0.087$; $R_w(F^2) = 0.078$ für $2573 F_o^2 > 2\sigma$.

Der Austausch des Wasserstoffatoms an C(17) der symmetrischen Diinkette in 59 durch Lithium führt zu dem Dimeren, das in Abb. 40 wiedergegeben ist; in Abb. 41 wird eine monomere Einheit mit den beiden Lithiumatomen, der Bezifferung und den wichtigsten Abständen und Winkeln gezeigt. Das Dimere sitzt auf einem kristallographischen Inversionszentrum, ein Benzolmolekül auf einem anderen. Das Benzol zeigt keine Wechselwirkung mit dem Dimeren und füllt nur ein Loch in der Molekülpackung aus.

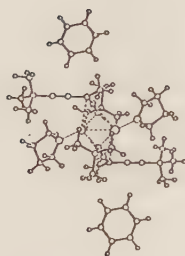
Eine Hälfte der ursprünglich symmetrischen Diinkette, d. h. das Fragment C(15)C(16)C(17), ist zu einer Alleneinheit umgewandelt. Die drei Bindungen an C(17) sind koplanar; die Ebene C(16)-C(15)-C(14) steht im Winkel von 89° auf der Ebene, die durch das Fragment C(16)C(17)^{C(24)}C(18)C(19)C(20) gelegt wird. Die Lithiumatome sind vor allem an C(15) und C(16) sowie ihre



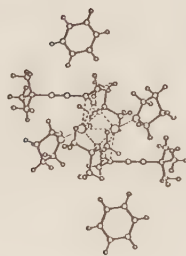
DIMERES NEUGB3



DIMERES NEUGB3



DIMERES NEUGB3



DIMERES NEUGB3

Abb. 40 Stereoskopische Ansicht von $(60 \cdot \text{THF})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$

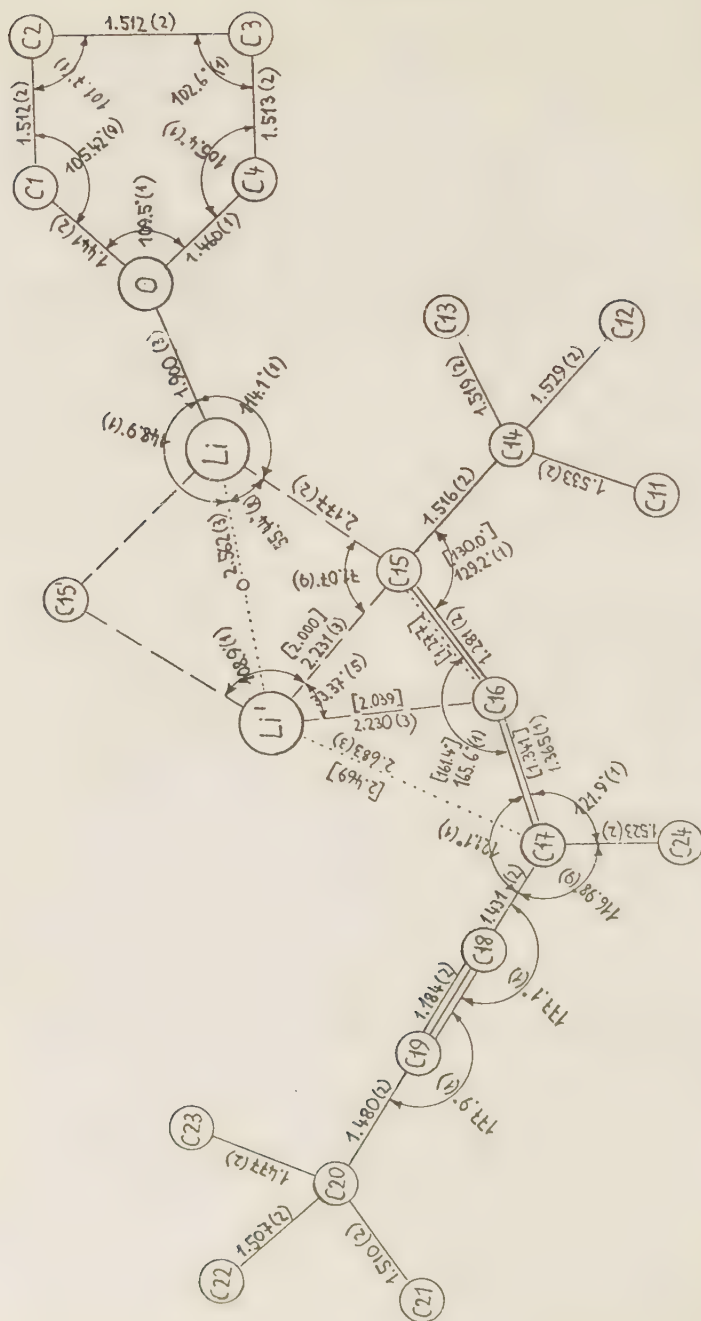


Abb. 41 Monomere Einheit von 60·THF mit dem zweiten Lithiumatom. Die wichtigsten Abstände und Winkel sind eingezeichnet; in eckigen Klammern sind die 4-31G-optimierten Werte (66) eingetragen

Symmetrieäquivalente C(15)' und C(16)' gebunden. Diese Anordnung befindet sich in bemerkenswerter Übereinstimmung mit der STO-3G- und 4-31G-optimierten Geometrie des monomeren Allenyllithiums, berechnet von Jemmis, Chandrasekhar und Schleyer¹⁶⁶). In Abb. 41 sind diese berechneten Werte zum Vergleich in Klammern angegeben. Die Struktur ist also vollkommen analog zu der von 8b (siehe H.1.).

Experimentelles:

a) 5,5-Dimethyl-3-hexin-2-ol (57)

Eine aus 9.36 g Magnesium (385 mmol), 3.0 ml 1,2-Dibromethan (6.6 g; 35 mmol) und 37.7 ml n-Butylchlorid (33.3 g; 360 mmol) in 300 ml absol. THF hergestellte Grignardlösung wurde wie unter D.3.c) mit 38.45 ml tert. Butylacetylen (25.9 g; 370 mmol) zum tert. Butylacetylen-magnesiumchlorid umgesetzt. In diese Lösung wurde bei 0 °C eine Mischung aus 20.1 ml Acetaldehyd (15.8 g; 360 mmol) und 50 ml absol. Ether getropft. Nach einem Tag bei Raumtemp. wurde konventionell aufgearbeitet. 38.1 g 57 (86% bezogen auf Mg); Sdp. 64-66 °C/15 Torr.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.20 (s; 9 H); 1.36 (d; 3 H); 3.85 (q; 1 H); 4.45 (s; 1 H).

b) 2-Brom-5,5-dimethyl-3-hexin (58)

38.0 g 57 (330 mmol), 1.7 ml Pyridin und 34.3 g PBr₃ (130 mmol) in 100 ml Ether wurden analog zu D.3.b) umgesetzt. 45.4 g 58 (77%); Sdp. 53.8 °C/20 Torr. ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.22 (s; 9 H); 1.85 (d; 3 H); 4.58 (q; 1 H).

c) 2,2,5,8,8-Pentamethyl-3,6-nonadiin (59)

Wie unter D.3.c) wurde 43.5 g 58 (230 mmol) zu 39.0 g 59 umgesetzt (89%). Sdp. 66 °C/15 Torr. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 1.21 (s; 18 H); 1.32 (d; 3 H); 3.30 (q; 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 17.7 (CH); 23.3 (CH_3); 27.2 (Me_3C); 31.1 (Me_3C); 79.0 ($\text{Me}_3\text{C-C}\equiv\text{C}$); 87.9 ($\text{Me}_3\text{C-C}\equiv\text{C}$). Luftempfindlich.

d) 7-Lithio-2,2,5,8,8-pentamethylnona-3-in-5,6-dien (60)

9.16 g 59 (55.2 mmol) in 20 ml absol. Ether wurden mit 34.5 ml n-Butyllithium (55.2 mmol) versetzt. Nach 16 h wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen; der Rückstand erwies sich als extrem löslich, selbst in Petrolether. $^{13}\text{C-NMR}$ (Et_2O): δ = 22.1 (CH_3); 31.8 (Me_3C); 33.2 (Me_3C); 49.9 (C-Li); 106.5 (C-3; C-7); 124.6 (C-4; C-6). Lösen in THF und Abziehen des Lösungsmittels ergab eine Kristallmasse, die fast ebenso extrem löslich war; $^{13}\text{C-NMR}$ (THF): δ = 22.5 (CH_3); 31.8 (Me_3C); 33.3 (Me_3C); 49.1 (C-Li); 105.0 (C-3; C-7); 129.8 (C-4; C-6). Durch Umkristallisieren aus Benzol, das geringe Mengen THF enthielt, konnten farblose, mäßig lösliche Kristalle gewonnen werden. Lösen einer Probe in Methanol (bzw. Benzol) und Integrieren des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ergab den Benzol- (bzw. THF)-Gehalt (1 THF und 1/2 C_6H_6 pro Li).

In einem Kontrollversuch wurde die direkt aus Ether erhaltene Substanz mit Benzol behandelt: keine Veränderung der Löslichkeit.

d) 5-Trimethylsilyl-2,2,5,8,8-pentamethyl-3,6-nonadiin (61)

Eine kleine Probe von 60 (aus THF) wurde in Petrolether mit überschüssigem Me_3SiCl umgesetzt; 61 erhielt man durch Sublimation (Sdp. $68^\circ\text{C}/0.1$ Torr; Schmp. 41°C). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.11$ (s; SiMe_3 ; 9 H); 1.21 (s; Me_3C) und 1.22 (d; CH_3 ; zusammen 21 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -4.6$ (SiMe_3); 16.6 (C-SiMe_3); 23.3 (CH_3); 27.4 (Me_3C); 31.4 (Me_3C); 80.6 ($\text{Me}_3\text{C-C}\equiv\text{C}$); 88.7 ($\text{Me}_3\text{C-C}\equiv\text{C}$). MS (70 eV): $m/e = 262$ (M^+); 247 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$); 206 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$).

3. RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON 2-(LITHIO-TMEDA)BIPHENYL (25)¹⁶⁴⁾

Um eine Erklärung für die Aktivierung des Wasserstoffatoms an C-2' in 25 zu finden, vor allem um über eine Wechselwirkung des Lithiumatoms mit dem Nachbarring zu entscheiden, wurde von 25 eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Hierzu wurden Einkristalle unter Argon in Glaskapillaren befestigt und an einem NONIUS-CAD4-Diffraktometer mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$) bei 17 °C vermessen.

Kristalldaten:

$$a = 21.335(3) \text{ \AA}$$

$$b = 10.102(2) \text{ \AA}; \quad \beta = 131.94(1)^\circ$$

$$c = 22.158(4) \text{ \AA}$$

$$V = 3552 \text{ \AA}^3; D_c = 1.0334 \text{ g cm}^{-3}; \text{Raumgruppe } C2/c.$$

Von 3361 unabhängigen Reflexen wurden 1544 ($>2\sigma$) für die Auswertung verwendet (MULTAN 76¹⁶⁵⁾). $R(F^2) = 0.057$; $R_w(F^2) = 0.054$. Abb. 42 zeigt das Dimere entlang der zweizähligen Achse und Tab. 5 die Atomabstände und Winkel.

Wie die Daten zeigen, ist eine Wechselwirkung von Lithium mit dem Nachbarring nur schwach zu erkennen. Die Abstände von Li' zu C(11), C(21), C(22) und H(220) sind wesentlich länger als der zu C(12). Jedoch weisen die schwache Asymmetrie des Nachbarrings, der Verdrehungswinkel um die Bindung C(11)-C(21) (35.8°) und die nicht vollkommen perpendikuläre Stellung der Ebene LiC(12)Li' zur Ringebene (70.8°) auf eine, wenn auch nur schwache, Interaktion hin (der Nachbarring ist so gedreht, daß H(220) zu Li' hin orientiert ist). Für das 2-Lithiobiphenyl/

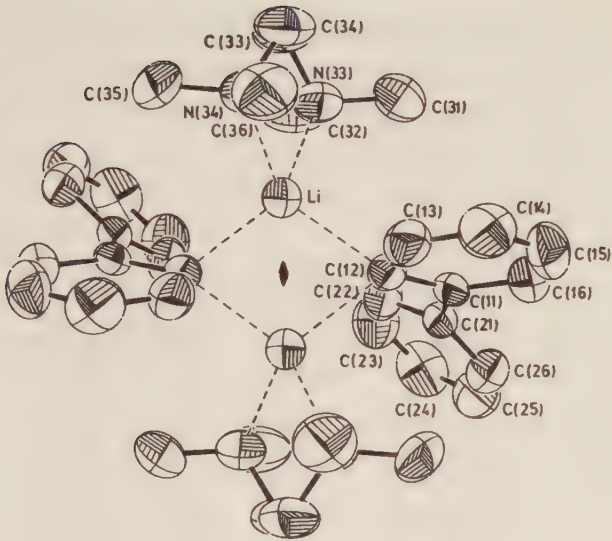


Abb. 42 Das dimere Molekül $(25 \cdot \text{TMEDA})_2$ mit Blick entlang der zweizähligen Achse. Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit; die Wasserstoffatome sind zwecks besserer Übersichtlichkeit weggelassen. Gezeichnet mit ORTEP¹⁶⁷⁾

Tab. 5 Atomabstände in Å und Winkel in ° (geschätzte
Standardabweichung in Einheiten der letzten Stelle
in Klammern)

Li-Li'	2.635(7)	C(12)-Li-C(12)'	105.0(2)
Li-C(12)	2.231(7)	N(33)-Li-N(34)	80.2(2)
Li-C(12)'	2.191(3)	C(12)-Li-N(34)	127.2(2)
Li-C(13)	2.687(7)	C(12)'-Li-N(34)	97.2(2)
Li-N(33)	2.277(4)	C(12)-Li-N(33)	105.8(2)
Li-N(34)	2.308(6)	C(12)'-Li-N(33)	142.7(3)
		Li-C(12)-Li'	73.2(2)
C(11)-C(12)	1.410(5)	C(11)-C(12)-C(13)	112.6(3)
C(12)-C(13)	1.398(4)	C(12)-C(13)-C(14)	125.3(3)
C(13)-C(14)	1.401(5)	C(13)-C(14)-C(15)	118.3(3)
C(14)-C(15)	1.362(6)	C(14)-C(15)-C(16)	120.5(3)
C(15)-C(16)	1.360(5)	C(15)-C(16)-C(11)	120.2(3)
C(16)-C(11)	1.402(4)	C(16)-C(11)-C(12)	123.1(3)
		C(16)-C(11)-C(21)	116.7(3)
C(11)-C(21)	1.483(4)	C(12)-C(11)-C(21)	120.2(3)
		C(11)-C(21)-C(22)	121.1(4)
		C(11)-C(21)-C(26)	122.1(3)
C(21)-C(22)	1.383(5)	C(26)-C(21)-C(22)	116.8(3)
C(22)-C(23)	1.388(5)	C(21)-C(22)-C(23)	121.9(4)
C(23)-C(24)	1.374(7)	C(22)-C(23)-C(24)	119.3(4)
C(24)-C(25)	1.360(7)	C(23)-C(24)-C(25)	120.0(3)
C(25)-C(26)	1.370(5)	C(24)-C(25)-C(26)	120.8(5)
C(26)-C(21)	1.402(6)	C(25)-C(26)-C(21)	121.2(4)
N(33)-C(31)	1.455(4)	C(31)-N(33)-C(32)	109.9(3)
N(33)-C(32)	1.492(5)	C(31)-N(33)-C(33)	110.3(2)
N(33)-C(33)	1.474(6)	C(32)-N(33)-C(33)	107.9(3)
C(33)-C(34)	1.486(6)	N(33)-C(33)-C(34)	113.6(4)
N(34)-C(34)	1.464(4)	N(34)-C(34)-C(33)	112.3(3)
N(34)-C(35)	1.465(5)	C(35)-N(34)-C(34)	111.3(3)
N(34)-C(36)	1.471(5)	C(36)-N(34)-C(34)	107.9(2)
		C(35)-N(34)-C(36)	109.1(3)

n-Butyllithium-Assoziat, das bei der Weitermetallierung zunächst entstehen sollte, ist eine ähnliche, nur schwache Wechselwirkung und damit nur geringe elektronische Aktivierung zu erwarten. Man muß diese jedoch in Betracht ziehen, da das Vorliegen rein sterischer Gesichtspunkte auch eine Metallierung an C-3 begünstigen sollte.

Experimentelles: 25 wurde aus 2-Brombiphenyl analog zu D.5.a)B1) hergestellt (siehe S. 131). Das erhaltene feinkristalline Material wurde aus Petrolether unter Zusatz von wenig TMEDA umkristallisiert. Zur Identifizierung wurde eine Probe mit Benzophenon zu 9,9-Diphenylfluoren umgesetzt (siehe D.4.n); S. 129). Durch Auflösen einer Kristallprobe in Methanol und Integrieren des ^1H -NMR-Spektrums wurde der TMEDA-Gehalt bestimmt. Ein ^{13}C -NMR-Spektrum in N-Methylpiperidin bei Raumtemp. ergab die erwarteten 10 Signale von 121.9-182.4 ppm (C-2 erschien als breiter Buckel); bei -70°C wurde das Spektrum deutlich komplexer und weniger gut aufgelöst; da C-2, C-1 und C-1' nun je zwei Signale ergaben, wurde auf das Vorliegen zweier verschiedener Spezies geschlossen.

I. LITERATURVERZEICHNIS ZUM ANHANG

- 164) Wir danken Herrn Prof. H. Dietrich herzlich für die Messung und die Auswertung.
- 165) P. Main, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.P. Declercq und M.M. Woolfson, MULTAN 76, University of York, England und Louvain, Belgien 1976.
- 166) E.D. Jemmis, J. Chandrasekhar und P.v.R. Schleyer, J.Am. Chem. Soc. 101, 2848 (1979).
- 167) C.K. Johnson, ORTEP. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1976.

Lebenslauf

Name: Wolfgang Neugebauer

Geboren: 7. Mai 1952 in Wilhermsdorf

Eltern: Helmut Neugebauer und Annemarie Neugebauer,
geb. Hüller

Schulbildung: 1958 - 1962 Volksschule Wilhermsdorf
1962 - 1971 Hardenberg-Gymnasium Fürth;
Abschluß: Abitur

Studium: Mit dem Wintersemester 1971/72 Beginn des
Chemiestudiums an der Universität Erlangen-
-Nürnberg
Diplomchemiker-Vorprüfung: September 1974
Diplomchemiker-Hauptprüfung: November 1977
Diplomarbeit: Januar 1978 - Januar 1979
bei Prof. Dr. P.v.R. Schleyer
Dissertation: seit März 1979 bei
Prof. Dr. P.v.R. Schleyer
Von Januar 1978 bis März 1979 war ich als
studentische und anschließend bis November
1979 als wissenschaftliche Hilfskraft beschäf-
tigt; seit November 1979 verwalte ich die
Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten

